JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND
UND A. WINDAUS.

BAND **460.**

MIT 11 FIGUREN IM TEXT.

1 9 2 8

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1928.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 460. Bandes.

Seite

Hermann Leuchs, Über die Einwirkung von Diazomethan auf den Phloroglucin-dicarbonsäureester und seine Derivate und über seine Umsetzung mit Salpetersäure 1

Hans Pringsheim und Gerhard Liß, Über das Salep-Mannan. (Mit 1 Figur im Text) 32

Hans Pringsheim und Hans Braun, Über die Beziehung des Lichosans zum Lichenin. Zweite Mitteilung. (Mit 1 Figur im Text) 42

K. W. Rosenmund und W. Schnurr, Über Acylwanderungen an Phenolen 56

Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. I. Mitteilung: Anlagerungen von „Di-en"-kohlenwasserstoffen 98

Paul Pfeiffer und Bernhard Segall, Einfluß antiauxochromer Gruppen auf die Halochromieerscheinungen der Ketone . . 123

P. Pfeiffer, K. Kollbach und E. Haack, Über die halochromen Verbindungen von Polyketonen 138

P. Pfeiffer und E. Haack, Verhalten methoxylhaltiger Verbindungen gegen Aluminiumbromid. Mit 2 Figuren im Text 156

Wilhelm Manchot und Gerhard Lehmann, Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Ferrosalz. (Studien über die Oxydationsvorgänge.) Mit 3 Figuren im Text 179

L. Ruzicka und Fr. Balas, Höhere Terpenverbindungen. XXXII. Über Additionsreaktionen und die gelinde Permanganatoxydation der Dextropimarsäure. (4. Mitteilung zur Kenntnis der Dextro-pimarsäure.) Mit 3 Figuren im Text 202

Fritz Reindel und Eugen Walter, Über das Ergosterin der Hefe II 212

A. Windaus und J. Brunken, Über die photochemische Oxydation des Ergosterins. Mit 1 Figur im Text 225

A. Windaus und P. Borgeaud, Über die photochemische Dehydrierung des Ergosterins 235

Digitized by Google

Seite

K. v. Auwers und W. Mauss, Über Wanderungen von Alkylen bei der Friesschen Verschiebung 240

W. Wislicenus † und H. Schlichenmaier, Über Dinitro-bindon und seine Spaltprodukte 278

Karl Freudenberg und Emil Braun, Methylcellulose. (5. Mitteilung über Lignin und Cellulose) 288

Heinrich Rheinboldt und Martin Dewald, Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. Nachtrag zu III . . . 305

Berichtigung 307

Sachregister 308

Autorenregister 310

Alphabetisches Autorenregister.

Alder, K., siehe O. Diels.
Auwers, K. v., und W. Mauss 240.
Balas, F., siehe L. Ruzicka.
Borgeaud, P., siehe A. Windaus.
Braun, E., siehe K. Freudenberg.
Braun, H., siehe H. Pringsheim.
Brunken, J., siehe A. Windaus.
Dewald, M., siehe H. Rheinboldt.
Diels, O., und K. Alder 98.
Freudenberg, K., und E. Braun 288.
Haack, E., siehe P. Pfeiffer.
Kollbach, K., siehe P. Pfeiffer.
Lehmann, G., siehe W. Manchot.
Leuchs, H. 1.
Liß, G., siehe H. Pringsheim.
Manchot, W., und G. Lehmann 179.
Mauss, W., siehe K. v. Auwers.
Pfeiffer, P., und E. Haack 156.
Pfeiffer, P., K. Kollbach und E. Haack 138.
Pfeiffer, P., und B. Segall 123.
Pringsheim, H., und H. Braun 42.
Pringsheim, H., und G. Liß 32.
Reindel, F., und E. Walter 212.
Rheinboldt, H., und M. Dewald 305.
Rosenmund, K. W., und W. Schnurr 56.
Ruzicka, L., und F. Balas 202.
Schlichenmaier, H., siehe W. Wislicenus †.
Schnurr, W., siehe K. W. Rosenmund.
Segall, B., siehe P. Pfeiffer.
Walter, E., siehe F. Reindel.
Windaus, A., und P. Borgeaud 235.
Windaus, A., und J. Brunken 225.
Wislicenus †, W., und H. Schlichenmaier 278.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

460. Band

Über die Einwirkung von Diazomethan auf den Phloroglucin-dicarbonsäureester und seine Derivate und über seine Umsetzung mit Salpetersäure;

von *Hermann Leuchs.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 21. November 1927.)

Während der genannte Ester mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung fast nur C-Mono- und C-Dimethylderivate[1]) lieferte, hatte ätherisches Diazomethan den O-Trimethyläther vom Schmelzp. 91°[1]) gegeben. Durch geringere Mengen Diazomethan ließen sich nun auch der Monoäther (Schmelzp. 108 $^1/_2$°) und der Dimethyläther (Schmelzp. 147°) gewinnen. Beide wurden zuerst auf einem Umwege erhalten.

Der Ester der Überschrift $C_{12}H_{14}O_7$ lieferte mit Ferrichlorid und Benzoylchlorid ebenso wie früher mit Acetylchlorid[2]) einen krystallisierten Körper in mäßiger Ausbeute, der sich aber wider Erwarten und im Gegensatz zum analogen Falle als ein O-Mono-benzoylderivat erwies. Er gab mit Essigsäureanhydrid unter Verdrängung des Benzoyls das Triacetylderivat des Ausgangsesters und reagierte nicht mit Hydroxylamin.

Mit Diazomethan wurden nebeneinander ein benzoylierter Mono- und Dimethyläther erhalten, woraus sich der Acylrest durch milde Verseifung entfernen ließ. Man gewann

[1]) A. 440, 150 (1924).

[2]) B. 48, 144 (1915).

Digitized by Google

so ebenfalls die Mono- und Dimethyläther des Esters $C_{12}H_{14}O_7$.

Die freie Phloroglucindicarbonsäure ist unbeständig und daher durch Verseifung nicht zu erhalten, ebensowenig gelang dies bei ihrem Monomethyläther, wohl aber bei dem Dimethyläther. Jedoch verlor auch diese Di-säure $C_{10}H_{10}O_7$ beim Erhitzen in essig- oder salzsaurer Lösung Kohlendioxyd, und ebenso leicht wurde wenigstens ein Molekül bei der Einwirkung von Brom bei 20° abgespalten, die zu einer O-Dimethyl-bromphloroglucincarbonsäure führte. Noch beständiger erwies sich die Dicarbonsäure des O-Trimethylphloroglucins, die aber mit 4 Atomen Brom sofort 2 Mol. Kohlendioxyd verlor und den Dibromphloroglucin-trimethyläther lieferte.

Die Trimethyläther wurden auch vom Brom- und Nitrophloroglucin-dicarbonester hergestellt. Bei diesem krystallisierte nur der aus der Di-säure gewonnene Dimethylester. Die freien Di-säuren waren beständige Körper; sie zeigten keine oder keine glatte Umsetzung mit Brom in der Kälte.

Von einigen anderen mit Diazomethan erhaltenen Verbindungen dieser Reihe ist der N-Dimethylamino-phloroglucindicarbonester mit frei gebliebenen Hydroxylen, aus dem Aminoester dargestellt, zu erwähnen, ferner der zum Vergleich mit dem O-Benzoylderivat von $C_{12}H_{14}O_7$ methylierte Phloroacetophenondicarbonester $C_{14}H_{16}O_8$.

Diese C-Acylverbindung nahm in der Tat drei O-Methyle auf, zu einem neutralen Öle, das bei der Verseifung ohne Verlust von Acetyl die zugehörige Di-säure $C_{13}H_{14}O_8$ lieferte, die nun mit Diazomethan in den krystallisierten Dimethylester überging.

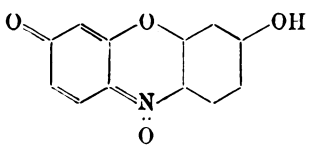
Starke Salpetersäure hatte mit dem Phloroglucindicarbonester nur bei Gegenwart von Harnstoff glatt den Nitroester geliefert, während ohne diesen Zusatz seine Menge zurücktritt und mit Säure vom spez. Gew. 1,45 bei — 15° bis 52 Proc. leuchtend gelbe Nadeln[1]) eines nun als Carbonsäure nachgewiesenen Körpers $C_{24}H_{23}O_{14}N$ erhalten

[1]) B. 41, 4176 (1908).

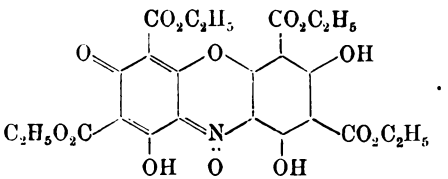
Digitized by Google

werden, mit Säure (d = 1,39) bei 10—22°, aber bis 56 Proc. eines dunkelroten chinoiden Stoffes.[1])

Dieses Chinon, dem früher die Formel $C_{22}H_{21}O_{13}N$ und die Struktur eines *Ketenchinons* (nach Staudinger: „Chino-*Ketens*") zugeschrieben wurde, hat nach der Zeiselanalyse und den alten C-, H- und N-Werten vielmehr die Formel $C_{24}H_{23}O_{14}N$, und es ist nichts anderes als ein dem Resazurin I analog gebautes Derivat II des Phloroglucins mit p- oder vielleicht o-chinoider Gruppe:



I



II

Seine Bildung aus einem Phenol hat nach den alten Arbeiten über das Resazurin[2]) und den neueren von H. Decker, Solonina und Kehrmann[3]), wie besonders denen von K. H. Meyer und Mitarbeitern[4]), die solche N-Oxyde auch bei einfachen Phenoläthern und Phenolen erhielten, nichts Auffallendes. Man kann das Chinon $C_{24}H_{23}O_{14}N$ entsprechend als *Phlorazurin-1,3,6,8-tetracarbonsäure-ester* bezeichnen.

Die Reduktion mit schwefliger Säure oder mit Alkohol führt dann zum entsprechenden *Trioxy-di-phenoxazonderivat* $C_{24}H_{23}O_{13}N$ und die weitere mit Zinkstaub zum *Tetroxyphenoxazintetracarbonester* $C_{24}H_{25}O_{13}N$, der von gelber Farbe ist, sich aber in Ammoniak violett löst, unter Rückoxydation durch Luft zum chinoiden Oxazon.

Aus diesen drei Estern wurden mit Diazomethan krystallisierte neutrale Stoffe (III—V) gewonnen, die die erwartete Zahl von 3,3 und 4 Methylen aufgenommen hatten.

[1]) B. **41**, 4176 (1908).

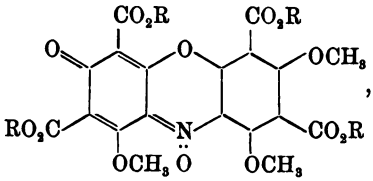
[2]) A. **162**, 273 (1872); Nietzki, B. 22, 3020 (1883); B. **23**, 718 (1890); **24**, 3366 (1891); **55**, 823 (1922).

[3]) B. **35**, 3217 (1902); **54**, 2427 (1921).

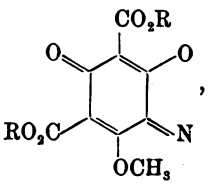
[4]) B. **52**, 1476 (1919); **54**, 327 u. 337 (1921).

Digitized by Google

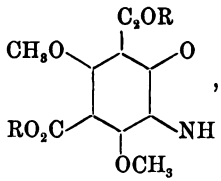
Der Trimethyläther des Phenoxazins (VI) konnte dazugefügt werden, indem man den Phenoxazon-trimethyläther (IV) durch Zink reduzierte.



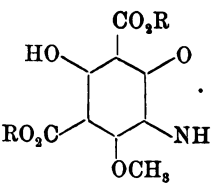
III



IV

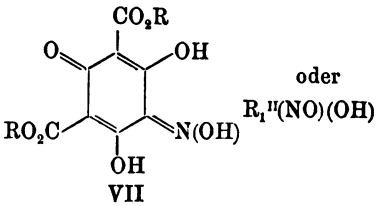


V

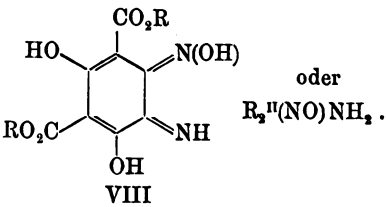


VI

Die Spaltung des Phenoxazons durch alkoholisches Hydroxylamin hatte zwei Oxime[1]) oder Nitrosokörper geliefert; ein gelbes von der Formel $C_{12}H_{13}O_8N$ und dem Schmelzp. 141°, dessen Strukturformel (VII) bestehen bleibt, und ein rotes $C_{12}H_{14}O_7N_2$ (Schmelzp. 138°), für das die neue Struktur (VIII) oder eine ähnliche zutrifft.



VII



VIII

VII ließ sich durch Salpetersäure glatt zum Nitrophloroglucin-dicarbonester oxydieren, VIII durch Zinkstaub zum 1,2-(1,4?)-Diamino-4,6-dioxy-benzol-3,5-dicarbonester reduzieren und gab mit Salpetersäure ebenfalls den Nitroester, jedoch nur zu 7,5 Proc., wobei nicht die geringe Ausbeute, sondern die Entstehung überhaupt durch Oxy-

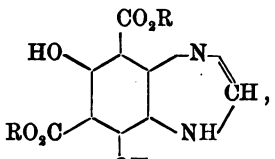
[1]) B. 43, 1246 (1910).

Digitized by Google

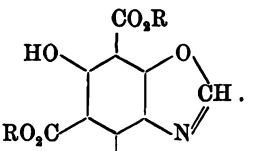
dation oder Substitution einer =NH- oder $-NH_2$-Gruppe auffällt.

Unerwartet verlief die Umsetzung der Oxime mit *Diazomethan* in Äther.

Das rote Oxim (VIII) $C_{12}H_{14}O_7N_2$ lieferte einen Körper $C_{13}H_{14}O_6N_2$, nahm also kein O-Methyl auf, sondern tauschte nur O gegen C aus. Dies läßt sich kaum anders deuten, als daß die Nitroso- in die Isonitrilgruppe übergegangen ist: $-N=O \rightarrow N=C^{II}$ und so ein Isocyanid oder allenfalls ein Imidazol (IX) entstanden ist:



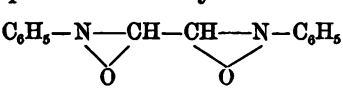
IX



X

Ähnlich reagiert auch die gelbe Nitrosoverbindung (VII) $C_{12}H_{13}O_8N$ zu einem Körper $C_{14}H_{15}O_7N$. Nur wird hier noch eine Äthergruppe gebildet, wie die Zeiselanalyse zeigt, aber sonst wieder $-N=O$ in $-N=C^{II}$ verwandelt oder vielleicht nachträglich zum Oxazol (X) geschlossen.

Daß eine solche Reaktion möglich ist, ließ sich aus der Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol beweisen, wobei als Hauptprodukt der Glyoxim-N-Phenyläther[1])



entsteht. Hier tritt auch starker Geruch nach Phenylisonitril auf, was noch nicht beobachtet worden zu sein scheint.

Eine merkwürdige Reaktion erfolgte auch bei dem Phlorazurin-tetracarbonester $C_{24}H_{13}O_{14}N$. Während Kochen in Alkohol die :N:O-Gruppe reduziert, so daß das zugehörige Phenoxazon entsteht, veränderte ihn siedender Essigester oder Benzol in anderer Weise. Man konnte nach viel-

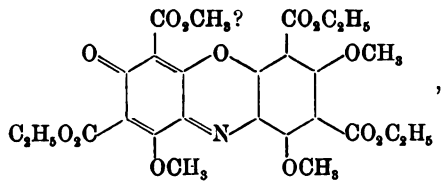
[1]) B. 30, 2791 u. 2871 (1897).

Digitized by Google

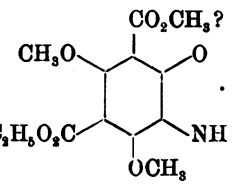
stündigem Kochen bis zu $^2/_3$ rotbraune wollige Nadeln einer Verbindung $C_{22}H_{19}O_{13}N$ isolieren. Da die Unterschiede der Reduktion von ⋮N:O zu ⋮N, bewirkt durch entstandenen bzw. vorhandenen Alkohol, und der Verseifung von einem $CO_2C_2H_5$ zu $-CO_2H$ entsprechen, mußte ein Triester-monosäurederivat des Trioxy-phenoxazons vorliegen.

In der Tat wurde nun der gleiche Körper durch 1—2 tägiges Kochen des Phenoxazons $C_{24}H_{28}O_{13}N$ selbst in gewöhnlichem Essigester oder Benzol in sehr guter Ausbeute erhalten.

Die angenommene Formel wurde durch die Methylierung des Stoffes mit Diazomethan sichergestellt. Dabei wurden 4 Methyle aufgenommen, ihrer 3 wie im Ester $C_{24}H_{23}O_{13}N$ und noch eines esterartig im verseiften Carboxyl (XI):



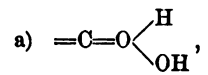
XI

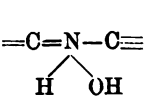


XII

Wie das Phenoxazon wurde auch die Säure durch Zinkstaub zu einem in Lösung, besonders in alkalischen, luftempfindlichen, gelben Phenoxazin $C_{22}H_{21}O_{13}N$ reduziert, das nun mit Diazomethan auch noch an dem neuen Phenolhydroxyl ein Methyl aufnahm, im ganzen also 5 (XII).

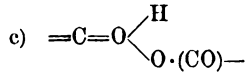
Es ist also ohne Zweifel durch Kochen in neutralen und fast wasserfreien Mitteln eine sonst z. B. gegen Salpetersäure (d = 1,45 und 1,39) bei 0° bzw. 22° beständige Estergruppe verseift worden. Als Ursache dieser Autohydrolyse, die bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit (Wasser der Krystalle, der Luft, des Benzols) bei noch so langem Sieden nicht erfolgt, kann man die chinoide Gruppe ansehen. Sie bindet, jedoch nur in neutralen Medien, Wasser an den Sauerstoff oder Stickstoff zu einem basischen Rest a) oder b), der dann eine bevorzugte

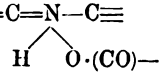
a)  ,

b) 

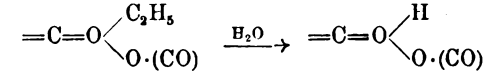
Estergruppe verseift und sich mit dem Carboxyl absättigt zu c) oder d), wodurch die weitere Hydrolyse, selbst bei Anwesenheit von genügend

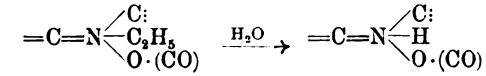
Digitized by Google

c) 

d) 

Wasser angehalten wird. Oder es erfolgt zunächst eine Art Betainbildung und macht die angelagerte Estergruppe leicht verseifbar, c) und f):

c) 

f) 

Für die erste Auffassung spricht die Existenz des braun-bronzeglänzenden Hydrats des chinoiden Esters, während er wasserfrei ziegelrot ist. Daß die Chinongruppe für den Eintritt der Verseifung nötig ist, zeigt das Verhalten des gelben Phenoxazins $C_{24}H_{25}O_{13}N$, das beim Kochen in feuchtem Essigester oder Benzol ganz unverändert blieb und nicht die zu erwartende und in dieser Arbeit beschriebene Säure $C_{22}H_{21}O_{13}N$ lieferte.

Das zweite komplizierte Produkt, das mit Salpetersäure aus dem Phloroglucin-di-[1]) und auch aus dem Hexaoxydiphenylamin-tetra-carbonsäureester $C_{24}H_{27}O_{14}N$[2]) entsteht und gelbe Nadeln bildet, ist kein Lacton der Formel $C_{22}H_{21}O_{13}N$[1]), sondern es erwies sich nach der Zeiselanalyse und den alten Werten für C, H und N als ein dem Chinon-N-oxyd isomerer Körper $C_{24}H_{23}O_{14}N$. Die Entfernung von 4 H-Atomen aus dem Ester $C_{24}H_{27}O_{14}N$ erklärt sich aus der Abspaltung von je einem Molekül Wasser und Wasserstoff und der Aufnahme von einem Sauerstoffatom.

Das Acetylderivat $C_{28}H_{27}O_{16}N$ enthält nur 2 Acetyle und hat noch sauren Charakter. Dieser zeigte sich bei der Behandlung mit Diazomethan, die ein nun neutrales Monomethylderivat $C_{29}H_{29}O_{16}N$ (XIV) lieferte, das als der Methylester einer diacetylierten Säure anzusehen ist. Im Einklang mit diesem Ergebnis verlief die Methylierung des Körpers $C_{24}H_{23}O_{14}N$ selbst. Es entstand ein Trimethylderivat $C_{27}H_{29}O_{14}N$ mit zwei Resten an den Phenol- und einem am Carbonsäure–Hydroxyl.

---

[1]) B. **41**, 4180 (1908).

[2]) B. **43**, 1245 (1910).

Digitized by Google

Während der gelbe Körper $C_{24}H_{23}O_{14}N$ durch schweflige Säure nicht verändert wurde, reduzierte ihn Zinkstaub in Essigsäure zu farblosen Nadeln $C_{24}H_{25}O_{14}N$ (XV) von stark saurer Natur. Sie unterschieden sich von dem Ausgangsester durch die bemerkenswerte Zersetzlichkeit in warmem Alkohol oder besser wäßrigem Aceton. Sie verloren darin nämlich glatt 1 Mol. Kohlendioxyd und lieferten bis $^2/_3$ der Theorie gelbliche Blättchen der vorauszusehenden Substanz $C_{23}H_{25}O_{12}N$ (XVI), die nun in Bicarbonat nicht mehr löslich waren.

Es ergibt sich also, daß die Körper $C_{24}H_{25}O_{14}N$ und $C_{24}H_{23}O_{14}N$ ein Carboxyl enthalten, das nichts zu tun hat mit den ursprünglich und noch vorhandenen vier Carbäthoxylen. Es ist in $C_{24}H_{23}O_{14}N$ noch fester gebunden, vielleicht durch eine gewisse Neutralisation, haftet aber im Dihydroderivat nur noch lose.

Auch durch Einwirkung von alkoholischem Hydroxylamin auf den Ester $C_{24}H_{23}O_{14}N$ wurde es labil gemacht und Kohlendioxyd abgespalten. Dabei entstanden zwei farblose Produkte. Das eine schwer lösliche ist ein Dioxim $C_{21}H_{21}O_{12}N_3$ (XVII), dessen Formel sich durch Abgabe von Kohlendioxyd und Alkohol nach Aufnahme von einem Molekül Wasser ergibt. Es werden demnach eine vorhandene Keto- und eine durch Hydrolyse erst entstandene Enol–Ketogruppe mit Hydroxylamin und eine Oxim- mit einer Estergruppe zu einem Isoxazol reagiert haben.

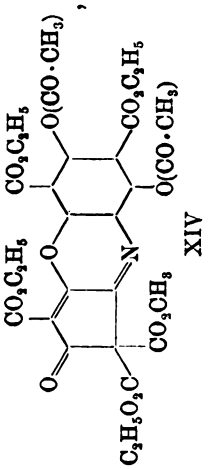
Starke Salpetersäure führte das Dioxim in ein isoxazolartiges Monoxim-anhydrid $C_{21}H_{20}O_{12}N$ mit einer freien Ketogruppe über.

Das zweite Produkt mit Hydroxylamin war ein Monoxim, das unter Abspaltung von Kohlendioxyd, aber ohne die von Alkohol und ohne Aufnahme von Wasser entstanden ist. Es hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{24}O_{12}N_2$ (XVIII). Mit salzsaurem Hydroxylamin wurde es ausschließlich erhalten und dabei ließ sich auch die Kohlensäure nachweisen. Mit freier Base lieferte es zum großen Teil das Dioxim und mit Diazomethan ein krystallisiertes

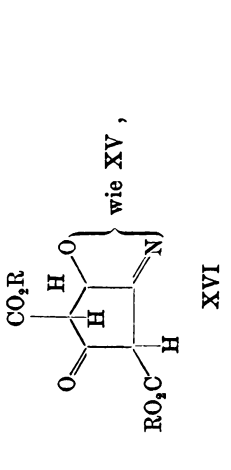
Digitized by Google

Dimethylderivat $C_{25}H_{28}O_{12}N_2$, während das Produkt aus dem Dioxim amorph blieb.

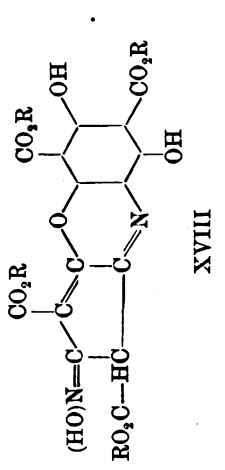
Den festgestellten Molekularformeln, den Umsetzungen und Zusammenhängen werden folgende Strukturformeln gerecht, die, obwohl im einzelnen unsicher, bestimmt das Wesentliche treffen werden.



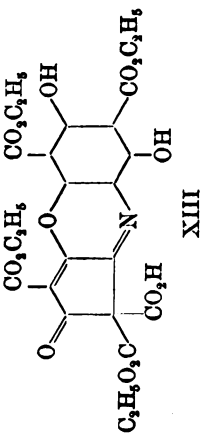
XIV



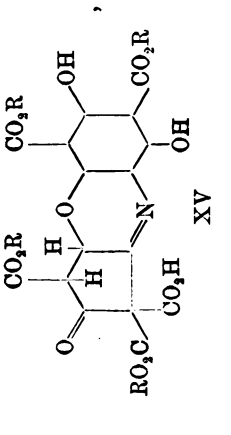
XVI



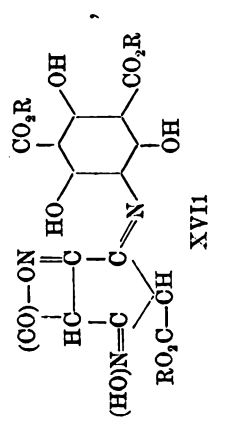
XVIII



XIII



XV



XVII

Es besteht darin, daß von zwei zunächst durch ein N-Atom verbundenen Phloroglucinresten sich durch Oxy-

Digitized by Google

dation der eine, wohl über eine nur einseitig mögliche (ortho-?) chinoide Umwandlung durch Herausziehen einer Phenolgruppe als Carboxyl zu einem Fünfring verengt, der ungesättigt und reduzierbar ist, Ketonreaktion zeigt und noch durch Sauerstoff, neben Stickstoff, am andern Phloroglucinring hängt.

Es ist auffallend, daß der Phloroglucindicarbonester mit dem *einen* Reagens, Salpetersäure, bei -10^0 so viele Veränderungen in so glatter Weise erleidet.

Zur gelben Säure $C_{24}H_{23}O_{14}N$, die aus Phloroglucindicarbonester mit Salpetersäure bei -15^0 entsteht, führt noch ein zweiter Weg. Auch der Hexaoxy-diphenylamintetracarbonester $C_{24}H_{27}O_{14}N$[1]) gibt mit ihr zu 40 Proc. gelbe Nadeln neben dem Phenoxazonderivat $C_{24}H_{23}O_{13}N$. Dies zeigt, daß in der Säure zwei Kerne durch das N-Atom aneinander gebunden sind.

Der Körper $C_{24}H_{27}O_{14}N$ wurde durch Kondensation des Amino-phoroglucin-dicarbonesters[2]) in Methanollösung bei 15^0 mit 46 Proc. Ausbeute dargestellt.[3]) Es wurde nun gefunden, daß sich bei längerem Stehen des Aminoesters in Eisessig, und zwar bei 15—20^0, bis 85 Proc. des Körpers bilden.

Daneben entstand in geringer Menge ein schwer löslicher grüngelber Stoff, der bei 248^0 schmolz und nach der Analyse ein Anhydrid $C_{24}H_{25}O_{13}N$ des farblosen Esters $C_{24}H_{27}O_{14}N$, vom Schmelzp. 187^0 war.

Im Einklang damit gab er ein Tetracetylderivat von einfacher Molekulargröße und mit Diazomethan noch phenolische Di- und Trimethyläther, während das Tetraderivat nicht krystallisiert gefaßt werden konnte. Auch der Triäther hatte einfaches Molekulargewicht.

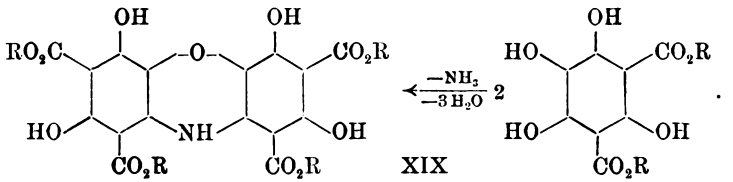
Das Anhydrid $C_{24}H_{25}O_{13}N$ ist mit dem Phenoxazinderivat isomer[4]) zu dem das chinoide Phenoxazon $C_{24}H_{23}O_{13}N$ reduziert wird, unterscheidet sich aber chemisch scharf durch das Unvermögen, in alkalischer Lösung durch Luft-

[1]) B. **43**, 1245, 1243 (1910). [2]) B. **41**, 4183 (1908).
[3]) B. **43**, 1245, 1243, 1245 (1910). [4]) B. **43**, 1245 u. 1244 (1910).

Digitized by Google

oxydation ein tiefer farbiges Chinon zu bilden. Ammoniak oder Lauge löst vielmehr rein und bleibend gelb.

Daraus folgt, daß sich das Anhydrid in der Tat nicht von dem erwähnten Körper ableitet, sondern von einem Isomeren, worin der Oxazinring nur so geschlossen werden kann, daß sich keine Phenolgruppe in o- oder p-Stellung zur NH-Gruppe befindet, daß das Anhydrid also die Formel XIX hat:



XIX

Der Körper 187° darf demnach keine Zwischenstufe der Umsetzung sein, sondern es kommt dafür nur der Tetroxybenzoldicarbonester[1]) in Frage, der aus dem Aminoester durch Hydrolyse entsteht. Dem entspricht, daß das gelbe Anhydrid durch Erhitzen des Körpers 187° in Eisessig auf 100° nicht erhalten wurde, wohl aber so aus dem Aminoester in einer Ausbeute von 22 Proc., und vollends wird seine Herkunft bewiesen durch seine Gewinnung in einer Menge von 25—30 Proc. aus dem Tetroxyester selbst, als dieser mit Ammoniumacetat und Eisessig auf 100° erhitzt wurde. Es reagieren also primär β-Hydroxyle zweier Moleküle Ester ähnlich wie das Hydroxyl des Acetessigesters.

Auch bei der Kondensation des Aminoesters in Methanol war ein gelbes, schwer lösliches Nebenprodukt[1]) isoliert worden, das bei 259° schmolz und sich in Laugen bleibend gelb löste. Auch diese Substanz ist wohl als ein durch zweifache Umesterung entstandener Dimethylester $C_{22}H_{21}O_{13}N$ mit vorstehendem Phenoxazingerüst aufzufassen, und nicht mehr als das Polymere eines Lactons der gleichen Molekularformel.

---

[1]) B. **43**, 1245 u. 1244 (1910).

Digitized by Google

Versuchsteil.

O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbonsäureester.
(Bearbeitet von Ilse Waldorf.)

3,87 g Ester $C_{12}H_{14}O_7$ wurden in 50 ccm Ligroin mit 0,25 g wasserfreiem Ferrichlorid versetzt. Man fügte durch den Kühler zur siedenden Lösung 3 g Benzoylchlorid und kochte 1 Stunde unter Rückfluß. Dann goß man vom dunkeln Satz ab und verjagte das Ligroin. Das braune zähe Öl krystallisierte man zweimal aus Alkohol zu 0,6 bis 1,2 g derben schiefen Prismen oder vierseitigen Tafeln.

$C_{19}H_{18}O_8$ (374)	Ber. C 60,96	H 4,81	
	Gef. „ 60,67, 60,65	„ 4,84, 5,09.	

Das Derivat schmilzt bei 137—138°. Es ist leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther. Aceton nimmt in der Hitze leicht, in der Kälte schwer auf und eignet sich zur Reinigung stark unreiner Fraktionen. Salpetersäure gibt keine Farbreaktion, Ferrisalz in Alkohol eine rote. Ein Oxim wurde nicht erhalten. Der gleiche Körper entstand auch bei zweistündigem Erhitzen von molekularen Mengen Ester und Chlorid auf 150—170° in einer Menge von etwa 10 Proc. Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat wurde ein Körper erhalten, der aus Äther in glänzenden sechsseitigen Blättchen fiel. Nach dem Schmelzp. 96—98°[1]), der Mischprobe und der Analyse lag *Triacetyl-phloroglucin-dicarbonsäureester* vor.

O-Mono- und O-Dimethyl-O-benzoyl-phloroglucin-dicarbonsäureester.

1,25 g Ester $C_{19}H_{18}O_8$ ließ man mit etwa 0,5 g Diazomethan in Äther je eine Stunde bei 0° und 20° stehen, verdampfte das unverbrauchte und schüttelte die Lösung mit 5 ccm n-Lauge aus, der Äther hinterließ ein farbloses Öl, das beim Reiben krystallisierte: 0,4—0,6 g. Man löste aus Alkohol oder Äther unter Einengen zu Prismen, auch Täfelchen um. Schmelzp. 106°.

$C_{21}H_{22}O_8$ (402)	Ber. C 62,69	H 5,47	4 AgJ 233,8	
	Gef. „ 62,81	„ 5,64	„ 234,4,	232,8.

Der Diäther löst sich leicht in Benzol, warmem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther. Lauge löst nicht; weder Ferrisalz- noch konz. Salpetersäure färbt.

[1]) Ch. Moore, Soc. 85, 165.

Digitized by Google

Die bei der Gewinnung des Äthers anfallende n-Lauge gab beim Ansäuern einen erstarrenden Niederschlag, der aus wenig Alkohol in glasklaren einheitlichen Prismen mit Doma oder in derben Tafeln krystallisierte: 0,8—0,6 g.

$C_{20}H_{20}O_8$ (388)	Ber.	C 61,86	H 5,15	3 AgJ	181,7
	Gef.	„ 61,64	„ 5,24	„	180,3.

Der Körper löst sich leicht in Laugen, Ferrichlorid in Alkohol färbt violett, konz. Salpetersäure nicht. Auffallend ist das Verhalten beim Schmelzen. Bisweilen wird der Stoff bei 102—103° ganz flüssig, sonst nur zum Teil und die letzten Krystalle verschwinden erst bei 116°. Läßt man aber vorher abkühlen und erstarren, so schmilzt ein viel größerer Anteil erst bei 116—118°; auch Proben, die bei 103° ganz geschmolzen waren, verhielten sich öfters ähnlich. Umlösen aus wenig Äther war ohne Einfluß. Bei weiterer Einwirkung von Diazomethan bildete der aus Alkohol krystallisierte Stoff eine geringe Menge des neutralen Äthers vom Schmelzp. 106°. Besser reagierte meist der aus der alkalischen Lösung gefällte Stoff, der mit einem großen Überschuß bei 20° zu 50—67 Proc. den Diäther lieferte.

Zur *Abspaltung der Benzoylgruppe* ließ man 0,39 g Monoäther 20 Stunden mit 4 ccm n-Lauge bei 15° stehen. Säure fällte 0,27 g aus. Aus wenig Äther erhielt man 0,18 g feine Nadeln (106—108°), dann aus Alkohol solche vom Schmelzp. 107 1/2—108 1/2°: Monomethyläther (Mischprobe u. Analyse).

Die Verseifung dieses Esters mit 4 Mol. n-Na(OH) bei 100° ergab titrimetrisch fast keinen Verbrauch an Alkali und starke CO_2-Entwicklung beim Ansäuern, so daß sich das O-Monomethylphloroglucin gebildet haben muß.

O-Dimethyl-phloroglucin-dicarbonsäureester und Disäure.

0,402 g benzoylierter Äther (106°) blieben mit 25 ccm Alkohol und 1,6 ccm n-Lauge über Nacht stehen. Die Lösung roch nach Benzoesäureester; man kochte sie auf und fällte durch Salzsäure einen farblosen Stoff. Man löste ihn aus Äther zu derben Tafeln oder würfelähnlichen Polyedern um: 0,2 g.

$C_{14}H_{18}O_7$ (298)	Ber.	C 56,35	H 6,28	4 AgJ	315,4
	Gef.	„ 56,60	„ 6,08	„	310,0.

Der Körper schmilzt bei 146—147°. Er gibt eine Depression von 30° mit dem isomeren C-Dimethylderivat vom Schmelzp. 149°.[1])

[1]) A. **440**, 152 (1924).

Digitized by Google

Er ist leicht löslich in Aceton, warmem Alkohol (dünne sechsseitige Blättchen), ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther.

Fe^{III}-Salz gibt braune, Salpetersäure keine Farbreaktion.

Zur *Verseifung* kochte man 0,298 g Ester zuerst in alkoholischer Lösung mit 4 ccm n-Lauge (4 Mol.), dann in wäßriger je eine Stunde. Die Rücktitration ergab einen Verbrauch von 2 Molekülen. Bisweilen fiel dabei noch etwas Ausgangsester, den man am besten mit Chloroform völlig entfernte. Übersäuern schied dann 0,2 g Säure ab, die man aus Alkohol–Petroläther zu Nadeln umlöste.

$C_{10}H_{10}O_7$ (242)	Ber.	C 49,57	H 4,16	$(OCH_3)_2$ 25,6
	Gef.	„ 49,61	„ 4,38	„ 26,6.

Die Säure schmilzt bei 186—188° unter Gasabgabe. Sie ist ziemlich löslich in Alkohol, Essigester, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Chloroform, Äther. Erhitzen in Eisessig oder salzsaurem Wasser spaltet Kohlendioxyd ab unter Auftreten eines guajacolartigen Geruches. Eisenchlorid färbt rot.

0,242 g Säure in 5 ccm Eisessig reagierten mit 2,2 ccm 2 n-Br-Bromwasserstoffsäure bei 20° unter geringer Gasentwicklung und Übergang in feine Nadeln. Nach Entfärbung mit schwefliger Säure saugte man sie ab und fällte sie aus Bicarbonatlösung durch Salzsäure als winzige Nadeln: 0,18 g.

Der Verlust bei 100° und 15 mm war 1,6 Proc.

$C_9H_9O_5Br$ (277)	Ber.	C 39,0	H 3,25
	Gef.	„ 39,23	„ 3,70.

Der Stoff ist stark sauer und enthält Brom. Er schmilzt um 220° unter Aufschäumen.

Teilweise Methylierung des Phloroglucin-dicarbonsäureesters.

Das beschriebene O-Dimethylderivat wurde auch erhalten, als der Ester der Überschrift, in Äther gelöst, mit 2,2 Mol. Diazomethan kurz bei 0°, dann über Nacht bei 15° behandelt wurde. Beim Ausziehen mit eiskalter n-Lauge behielt man 5—10 Proc. O-Trimethyläther[1]) (91°) im Äther, während die Stoffe, die in die Lauge gegangen waren, nach dem Überführen in Äther und Einengen auf einige Kubikzentimeter 15 Proc. Krystalle lieferten, die aus Alkohol als sechsseitige Blättchen kamen. Sie schmolzen dann bei 146—147° und hielten die Mischprobe mit dem Dimethyläther $C_{14}H_{18}O_7$. Salpetersäure färbte sie nicht. Das erste Filtrat gab nur unreine Nadeln vom Schmelzbereich 75—80°.

[1]) A. 440, 151 (1924).

Digitized by Google

In gleicher Weise gewann man aus dem Ester und höchstens 1,2 Mol. Diazomethan neben wenig Trimethyläther[1]) mit Alkohol 40 Proc. feine Nadeln, die zuerst aus Äther, dann aus 30 Raumteilen Alkohol ungelöst bei 107½—108½°, im Gemisch mit dem Ausgangsester bei 85—95° schmolzen.

$C_{13}H_{10}O_7$ (284)	Ber.	C 54,93	H 5,64	3 AgJ	248,2
	Gef.	„ 54,65	„ 5,67	„	243,2.

Der Stoff ist in Äther ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol. Konz. Salpetersäure löst zuerst rosa, dann rubinrot.

O-Trimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure.

0,936 g Ester[1]) wurden in 20 ccm Alkohol mit 12 ccm n-Lauge (4 Mol.) zuerst unter Rückfluß gekocht, dann mit Wasser 2 Stunden auf 100° erhitzt. Die filtrierte, konz. Lösung gab bei einem Verbrauch von 2 Mol. Lauge auf Zusatz von Säure 0,7 g farblosen Niederschlag statt 0,768 g. Umlösen aus 60—65 Teilen heißem Wasser lieferte 0,53 g derbe domatische und polyedrische Gebilde.

Bei 100° und 15 mm über P_2O_5 kein Verlust.

$C_{11}H_{12}O_7$ (256)	Ber.	C 51,56	H 4,69	$(OCH_3)_3$	36,35
	Gef.	„ 51,74	„ 4,84	„	36,14.

Die Säure sintert von 250° an und entwickelt gegen 260° lebhaft Gas. Sie ist in Chloroform sehr schwer löslich, in heißem Alkohol und Aceton ziemlich leicht. Mit konz. Salpetersäure entsteht eine grüne Lösung, die dann blau wird.

0,256 g Disäure in 2 ccm Eisessig schäumten, mit 2,2 ccm 2 n-Br-HBr versetzt, in der Kälte durch Kohlendioxyd auf. Nach Zerstörung von noch vorhandenem Brom durch schweflige Säure fällt Wasser 0,3 g farblosen Stoff, der aus Methanol zu verwachsenen Nadeln oder Blättchen umgelöst wurde: 0,17 g.

$C_9H_{10}O_3Br_2$ (326)	Ber.	C 33,13	H 3,10
	Gef.	„ 33,26	„ 3,07.

Der Stoff schmolz bei 129—130°, war in organischen Mitteln leicht löslich, unlöslich in wäßrigem Ammoniak und ist identisch mit dem *Dibrom-phloroglucintrimethyläther*.[2])

---

[1]) A. **440**, 151 (1924).

[2]) v. Kostanecki u. Lampe, B. **40**, 4912 (1907) (Schmelzp. 132° bis 133°); Hesse, A. **276**, 330 (Schmelzp. 133°).

Digitized by Google

O-Trimethyl-brom-phloroglucin-dicarbonsäure und Ester.

Auf 0,6 g bromierten Ester (Schmelzp. 129°) ließ man je eine Stunde bei 0° und 20° 0,24 g Diazomethan in Äther einwirken. Man gewann ein farbloses Öl, das über Nacht krystallisierte: 0,63 g. Man löste aus warmem Petroläther zu vierseitigen, auch schildförmigen Tafeln um und trocknete bei 35° und 15 mm.

$C_{15}H_{19}O_7Br$ (391)	Ber.	C 46,03	H 4,87
	Gef.	„ 46,10	„ 5,08.

Der Äther schmilzt bei 51°; er ist in organischen Mitteln sehr leicht löslich, in Wasser wie Alkali unlöslich.

Die Verseifung erfolgte wie sonst. Nach dem Übersäuern und Eindampfen im Vakuum auf 20 ccm fielen 0,65 g Krystalle (aus 1,1 g Ester). Man löste sie aus 10 ccm Wasser mit 10 ccm 5 n-HCl zu kurzen domatischen Prismen um, während sie sich aus reinem Wasser erst nach dem Umlösen gut abschieden.

Verlust bei 100° und 15 mm 8,3 Proc. (ber. $2H_2O$ 9,7).

$C_{11}H_{11}O_7Br$ (335)	Ber.	C 39,40	H 3,28
	Gef.	„ 39,38, 39,48	„ 3,50, 3,52.

Die Säure schmilzt von 165—173° unter Gasentwicklung. Sie löst sich in Äther leicht, Chloroform mäßig leicht, in Aceton sehr leicht.

Beim Destillieren im Vakuum ging ein neutraler Körper über, der aus Alkohol rechtwinklige Tafeln vom Schmelzp. 97° bildete.

Der Trimethyläther des Bromphloroglucins soll bei 96—97° schmelzen und aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisieren.

O-Trimethyl-nitrophloroglucin-dicarbonsäureester und Dicarbonsäure.

Die Methylierung von 0,53 g Nitroester mit 0,2 g Diazomethan in Äther bei 0° und 20° (je 1 Stunde) lieferte ein gelbes Öl ohne Eisenchloridreaktion und Löslichkeit in Lauge. Ausbeute sehr gut. Es krystallisierte auch nach der Destillation unter 15 mm Druck (Badtemp. 250°) nicht.

Man trocknete bei 100°, 15 mm über P_2O_5.

$C_{15}H_{19}O_9N$ (357)	Ber.	C 50,40	H 5,36	5 AgJ 329,1
	Gef.	„ 50,63	„ 5,52	„ 323.

Zur *Verseifung* kochte man 1,07 g Ester wie sonst mit 4 Mol. Lauge, übersäuerte und zog entweder nach dem Eindampfen im Vakuum mit Chloroform aus, oder die wäßrige Lösung mit Äther. Das Aufgenommene löste man wieder-

Digitized by Google

holt aus viel Toluol mit Tierkohle zu fast farblosen dünnen Prismen um: 0,65 g statt 0,9 g.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{11}H_{11}O_9N$ (301) ·	Ber.	C 43,84	H 3,68	N 4,65
	Gef.	„ 43,72, 43,97	„ 3,84, 3,81	„ 4,58.

Die Säure schmilzt bei 132—135°, gibt bei 180° Gas ab. Destillation im Vakuum lieferte kaum den Äther *152°*. Sie ist in Äther und Chloroform leicht löslich, in Wasser sehr leicht. Eisenchlorid gibt eine schwache braunviolette Färbung.

Die Säure (0,3 g) ging mit 0,15 g Diazomethan in Äther bei 0° sofort in den Dimethylester über. Man löste den farblosen Stoff (0,3 g) aus Petroläther zu sternförmigen Nadeln und schiefen Tafeln um, die in organischen Mitteln sehr leicht löslich waren und bei 70—71° schmolzen.

$C_{13}H_{15}O_9N$ (329)	Ber.	C 47,40	H 4,56
	Gef.	„ 47,32	„ 4,58.

Die Nitrodisäure reagierte mit $1\,^1/_2$ Mol. Brom bei längerem Stehen bei 20° kaum; auch Kohlendioxyd wurde nicht entwickelt. Man isolierte die Ausgangssäure in sehr guter Ausbeute und bromfrei. In der Hitze finden verwickelte Umsetzungen statt, auch Verseifung der Äthergruppen.

Nitro-phloroglucin-trimethyläther.

Man behandelte Nitrophloroglucin[1]) mit überschüssigem Diazomethan in Äther, destillierte nach einer Stunde ab und löste den krystallinischen Rückstand aus 20—30 Teilen heißem Methanol um. In der Wärme schieden sich hellgelbe Prismen ab, in der Kälte Polyeder, die sich zu sägeförmigen Gebilden vereinigten.

$C_9H_{11}O_5N$ (213)	Ber.	C 50,71	H 5,17	$(OCH_3)_2$ 43,67
	Gef.	„ 50,71	„ 5,42	„ 43,24.

Der Äther schmilzt bei 151—152°. Er löst sich sehr leicht in Aceton, ziemlich schwer in Äther, nicht in Laugen. Ferrichlorid zeigt keine Reaktion.

1,2,3,5-Tetramethoxy-benzol-4,6-dicarbonsäureester.

Man ließ auf 0,9 g Tetroxybenzoldicarbonester[2]) 0,65 g Diazomethan in Äther eine Stunde bei 0° und 4 Stunden bei 20° einwirken. Der zum Teil krystallisierte Ätherrückstand gab, auf Ton abgepreßt, 0,7 g fast farblose Krystalle mit schwacher Eisenchloridreaktion. Sie wurden aus wenig Ligroin umkrystallisiert: 0,4 g.

---

[1]) B. **41**, 4182 (1908). [2]) B. **43**, 1242 (1910).

Digitized by Google

$C_{16}H_{22}O_8$ (342)	Ber.	C 56,14	H 6,42	6 AgJ	411,7
	Gef.	„ 56,12	„ 6,60	„	410,8.

Der Äther schmilzt bei 64—65°. Er ist in organischen Mitteln sehr leicht löslich, schwer in Petroläther, woraus sich farblose vierseitige Tafeln und rechtwinklige oder domatische Säulen abscheiden. Die phenolischen Eigenschaften sind ganz verschwunden. Kaltes Wasser löst merklich.

N-Dimethylamino-phloroglucindicarbonsäureester.

Aus 2 g salzsaurem Aminoester stellte man den freien Ester dar, den man nach dem Verdampfen des Chloroforms sofort bei 0° mit Diazomethan in Äther behandelte. Man filtrierte und verdampfte den Überschuß nach $^1/_2$—1 Stunde. Der Rückstand krystallisierte mit etwas Alkohol: 0,6 g. Man löste aus 6 ccm Alkohol zu prismatischen Säulen mit Doma um.

$C_{14}H_{19}O_7N$ (313)	Ber.	C 53,67	H 6,07	2 AgJ	150,15
	Gef.	„ 53,41, 53,56	„ 6,12, 6,05	„	150,2, 149,8.

Der Körper schmilzt bei 151—152°.

Er ist in Äther ziemlich schwer, in Chloroform leicht löslich. Laugen nehmen leicht auf, ebenso Salzsäure, mit Salpetersäure fallen bald derbe Prismen des Salzes. Ferrichlorid in Alkohol färbt rot.

O-Trimethyl-phloracetophenon-dicarbonsäureäthylester, Disäure und Dimethylester.

Man behandelte 1,25 g Ester $C_{14}H_{16}O_8$ [1]) ($^4/_{1000}$ Mol.) mit etwa 0,5 g Diazomethan in Äther bei 0—20°, worauf man den Überschuß durch Abdestillieren und wenig phenolische Anteile durch Ausschütteln mit n-Lauge entfernte. Es blieb in guter Ausbeute ein farbloses Öl, das in allen organischen Mitteln leicht löslich war.

Man trocknete es bei 100° im Schiffchen.

$C_{17}H_{22}O_8$ (354)	Ber.	C 57,60	H 6,20	5 AgJ	449,1
	Gef.	„ 57,57	„ 6,31	„	440,8.

Man verseifte 1,25 g ($^{3,5}/_{1000}$ Mol.) durch Kochen in Alkohol mit 4 Mol. n-Lauge, dann durch einstündiges Erhitzen in 30 ccm Wasser auf 100°. Der Verbrauch war 2 Mol. Nach dem Übersäuern zog man öfters mit Äther aus und trocknete dessen Rückstand gut im Exsiccator. Die meist halbfeste Masse lieferte beim Auskochen mit 20 ccm Benzol Krystalle als Rückstand und aus der Lösung beim Abkühlen, i. g. 0,8 g (ber. 1,04). Man löste sie aus 300—400 Raumteilen heißem Benzol oder Äther und Benzol unter Einengen zu domatischen Prismen oder sechsseitigen Blättchen um.

[1]) B. 48, 144 (1915); 45, 1883 (1911).

Digitized by Google

$C_{13}H_{14}O_8$ (298)	Ber.	C 52,33	H 4,70
	Gef.	„ 52,53	„ 4,98.

Die *Säure* sintert von 138° an, schmilzt bei 142—144° blasig und zersetzt sich um 170° lebhafter. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, ziemlich leicht in Chloroform. Wasser löst sehr leicht, Salzsäure fällt Nadeln oder Prismen. Fe‴ in Wasser färbt nicht.

Die Säure reagierte sofort mit ätherischem Diazomethan. Der Ester krystallisierte quantitativ nach dem Abdampfen. Die schiefen Tafeln oder gefiederten Nadeln (bei 0°) aus wenig warmem Ligroin verloren bei 60° und 15 mm nichts.

$C_{15}H_{18}O_8$ (326)			
Ber.	C 55,20	H 5,56	$(OCH_3)_5$ 47,6
Gef.	„ 55,35, 55,01	„ 5,83, 5,47	„ 47,2.

Der Ester schmilzt bei 74°. Er löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in organischen Mitteln.

Phlorazurin-tetracarbonsäureester (II).

(Bearbeitet von Paul Sander).

Durch langsames Eintragen von 10 g Ester $C_{12}H_{14}O_7$ in 100 ccm Salpetersäure (1,39) unter ständigem Turbinieren und langsamer Steigerung der Temperatur von 10° bis nicht über 25° erhielt man bei der Verarbeitung nach einer Stunde bei 4 Versuchen 46, 55, 49 Proc. und 56 Proc. rotes, reines Chinon neben 25—30 Proc. Nitroester. Die Ausbeute an Chinon bei dem alten Versuch[1]) war 38 Proc.

Eine Probe aus Benzol oder besser aus absolutem Alkohol (Schmelzp. 162—163°) wurde nochmals analysiert.[2])

	$C_{24}H_{23}O_{14}N$ (549)			
Ber.	C 52,46	H 4,19	N 2,55	$(OC_2H_5)_4$ 32,80
Gef.	„ 52,47, 52,13*	„ 4,27, 4,20*	„ 2,67*, 2,82*	„ 32,45
„	„ 52,02*, 52,42*	„ 4,1*, 4,26		„ 32,5, 32,6.

Der Körper ist in n-Natriumacetat löslich. Längeres Kochen in Alkohol reduziert ihn, aber auch in Benzol, Essigester usf. wird er verändert, was sich durch braunere Farbe der ausfallenden Krystalle und steigenden Schmelzpunkt anzeigt (vgl. unten).

Die kurze oder lange Methylierung des Oxyds mit überschüssigem Diazomethan in Äther gab ein dunkelrotes, in Laugen unlösliches Harz, aus dessen alkoholischer Lösung langsam 15—20 Proc. dunkelrote Körner fielen. Man löste sie aus Äther zu kurzen Prismen vom Schmelzp. 100—101° mm (III).

$C_{27}H_{29}O_{14}N$ (591)	Ber.	C 54,82	H 4,91	7 AgJ 278,3
	Gef.	„ 54,71	„ 5,23	„ 276,5.

[1]) B. 41, 4176 (1908).

[2]) Die gesternten Werte bedeuten hier und später frühere Analysen.

Digitized by Google

Umwandlung des Phlorazurin-tetracarbonesters durch Lösungsmittel.

6 g Oxyd kochte man dreimal je 24 Stunden mit 300 ccm Essigester. Durch Einengen gewann man zuerst 2 g glänzende braunrote Nadeln, dann 1,3 g und 0,1 g i. g. 62 Proc. d. Th. Auch sechstagelanges Kochen in Benzol lieferte den Körper zu 55 Proc.

Der Stoff wurde aus viel heißem Essigester oder besser aus 30 Teilen Nitrobenzol bei 110° zu wolligen glänzend hell rotbraunen Nadeln vom Schmelzp. 230—232° (unter Zersetzung) umgelöst.

	$C_{22}H_{19}O_{13}N$ (505)			
Ber.	C 52,28	H 3,76	N 2,77	$(OC_2H_5)_3$ 26,7
Gef.	„ 52,03, 52,23	„ 3,82, 3,77	„ 2,80	„ 26,3, 26,8*
„	„ 51,99, 52,23*	„ 3,82, 3,97*.		

Heißer Alkohol löst die Säure sehr schwer, n-Acetat nimmt leicht mit brauner Farbe auf, Ammoniak rotviolett. Alkoholische Salzsäure verestert nicht, schweflige Säure greift nicht an.

Danach und nach der Analyse ist die :N:O-Gruppe reduziert und eine Estergruppe verseift. Die Bildung aus dem Ester $C_{24}H_{23}O_{13}N$ (Oxazon) mußte demnach einfacher sein.

Verseifung des Esters $C_{24}H_{23}O_{13}N$.

In der Tat erhielt man durch zweimal 24stündiges Kochen von 3 g dieses Esters mit 100 bzw. 40 ccm gew. Essigester 1,7 g und 0,2 g der Säure vom Schmelzp. 232°. (Ber. 2,84 g.) Die Analysen dieses Präparates sind oben gesternt.

Auch Kochen des Esters mit feuchtem Benzol gab nach 20 Stunden 90 Proc. schon in der Hitze abgeschiedene und 80 Proc. gereinigte Säure.

Hingegen blieb der sorgfältig bei 100° und 15 mm getrocknete Ester bei zweitägigem Kochen in wasserfreiem Benzol bei aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr ganz unverändert.

Die Esterproben waren ganz frei von Schwefel(säure)

Digitized by Google

und bei den Parallelversuchen identisch, ob aus N-Oxyd oder aus Phenoxazin hergestellt.

Methylierung der Säure $C_{22}H_{19}O_{13}N$ zu (XI).

0,8 g blieben mit Diazomethan in Äther $1^1/_2$ Stunden bei 0—20° stehen. Man filtrierte, dampfte ein und krystallisierte aus wenig Alkohol 0,3—0,4 g. Aus absolutem erhielt man dunkelrote Prismen vom Schmelzp. 109 bis 110° (XI).

$C_{26}H_{27}O_{13}N$ (561)

Ber. C 55,61 H 4,81 7 AgJ 293,2
Gef. „ 55,15, 55,43 „ 4,96, 5,12 „ 294, 291.

In Nitrobenzol: Mol.-Gew. $= \frac{0{,}245 \cdot 7000}{0{,}308^0 \cdot 10{,}5} = 531.$

Zinkstaub in Essigsäure von 90 Proc. reduzierte zu einem gelben Körper, der aus Alkohol in flachen Nadeln und Prismen fiel und dann bei 136° schmolz.

$C_{26}H_{29}O_{13}N$ (563) Ber. C 55,42 H 5,14
Gef. „ 55,46 „ 5,34.

Reduktion der Säure $C_{22}H_{19}O_{13}N$.

0,5 g behandelte man in 50 ccm Essigsäure von 90 Proc. mit Zinkstaub. Die gelbe Lösung filtrierte man durch frischen Staub in verdünnte Salzsäure. Es fielen 0,4 g gelbe Flocken, die man aus 75—100 Raumteilen siedendem Toluol zu 0,3 g gelben Nadeln vom Schmelzbereich 198 bis 212° (unter Zersetzung) umlöste.

$C_{22}H_{21}O_{13}N$ (507)

Ber. C 52,07 H 4,14 $(OC_2H_5)_3$ 26,63
Gef. „ 52,06, 51,65, 52,08 „ 4,44, 4,25, 4,34 „ 26,6, 26,9.

Der Körper löst sich in 250 Raumteilen heißem Essigester, sehr schwer in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform.

Zur *Methylierung* löste man 0,51 g in 51 ccm Chloroform und destillierte dazu bei 15—20° 0,34 g Diazomethan in Äther. Nach 1 Stunde vertrieb man den Überschuß und schüttelte mit Lauge aus. Den neutralen Stoff erhielt man aus Alkohol in langen Nadeln oder Prismen: 0,1 g vom Schmelzp. 120—121° (XII).

Digitized by Google

$C_{27}H_{31}O_{13}N$ (577)	Ber.	C 56,15	H 5,37	8 AgJ	325,8
	Gef.	„ 56,24	„ —	„	316,1, 320,5.

Trioxy-phenoxazon-1,3,6,8-tetracarbonsäureester.

(Bearbeitet von W. Robert Leuchs.)

Man löste das Reduktionsprodukt[1]) des Esters $C_{24}H_{23}O_{14}N$ aus 35—40 Raumteilen absolutem Alkohol zu ziegelroten Nadeln um: Schmelzp. 192—193°.

$C_{24}H_{23}O_{13}N$ (533)

Ber.	C 54,04	H 4,33	N 2,65	$(OC_2H_5)_4$	33,8
Gef.	„ 53,75	„ 4,38	„ 2,72*	„	33,0, 33,6
„	„ 53,67*, 53,89*	„ 4,27*, 4,36*.			

Das *Acetylderivat*[1]) (Schmelzp. 172—174°) ist dreifach substituiert:

$C_{30}H_{29}O_{16}N$ (659)

Ber.	C 54,63	H 4,4	N 2,13	$(OC_2H_5)_4$	27,3
Gef.	„ 54,46, 54,58*	„ 4,5, 4,54*	„ 2,4, 2,5*	„	27,8.

Ber. $(C_2H_3O)_3$ 19,6
Gef. „ 20,2, 18,8.

O-Trimethylderivat des Phenoxazons (IV).

Ätherisches Diazomethan ergab 70 Proc. Krystalle, die man aus 10 Raumteilen heißem Alkohol zu leuchtend gelbroten Prismen vom Schmelzp. 112—113° umlöste.

$C_{27}H_{29}O_{13}N$ (575)	Ber.	C 56,35	H 5,04	7 AgJ	286,2
	Gef.	„ 56,38	„ 5,27	„	272,4, 282,5.

Zinkstaub in Eisessig reduzierte zum

O-Trimethylderivat des Oxazins (VI).

Das Produkt fiel aus 30 Raumteilen Alkohol in schwach gelben sechsseitigen flachen Prismen vom Schmelzp. $119^1/_2$—$120^1/_2$°.

$C_{27}H_{31}O_{13}N$ (577)	Ber.	C 56,15	H 5,37
	Gef.	„ 55,86	„ 5,79.

Die Spaltung des Phenoxazons durch alkoholisches Hydroxylamin hatte ein rotes und ein gelbes Oxim geliefert.[2])

Dasjenige vom Schmelzp. 141° hat die angegebene Formel (VII).

$C_{12}H_{13}O_5N$ (299)

Ber.	C 48,20	H 4,35	N 4,70	$(OC_2H_5)_2$	30,1
Gef.	„ 48,28	„ 4,74	„ 4,77	„	30,14, 29,9.

[1]) B. 41, 4179 (1908). [2]) B. 43, 1246 u. 1247 (1910).

Digitized by Google

Jenes, vom Schmelzp. 138°, entspricht ebenfalls der alten Formel (VIII).

$C_{12}H_{14}O_7N_2$ (298)	Ber.	C 48,32	H 4,69	$(OC_2H_5)_2$	30,2
	Gef.	„ 48,19	„ 4,75	„	30,5.

Die gleiche Spaltung in methylalkoholischer Lösung lieferte im Gegensatz zur alten Theorie gleichfalls das rote Oxim und ein zunächst sehr unreines gelbes Oxim, das aus Aceton derbe Blättchen vom Schmelzp. 152—153° bildete, und einem durch Umesterung entstandenen Methyl-äthyldiester $C_{11}H_{11}O_8N$ entsprach (Analyse).

Rotes Oxim $C_{12}H_{14}O_7N_2$ *und Salpetersäure.*

0,4 g Oxim blieben in 6 ccm Säure (d = 1,38) 3 Stunden bei 15—20° stehen. Die abgeschiedenen Nadeln saugte man nach dem Verdünnen mit 6 ccm 5 n-Säure ab und löste sie aus Alkohol mit Tierkohle zu 0,03 g (7,5 Proc.) Nadeln und Täfelchen vom Schmelzp. 118—119° um. Die Mischprobe mit dem *Nitrophloroglucindicarbonester* gab keine Erniedrigung.

Reduktion des Oxims $C_{12}H_{14}O_7N_2$.

0,6 g behandelte man in 15 ccm 80-proc. Essigsäure bei 0—20° mit wenig Zinkstaub, bis alles rote Pulver verschwunden war. Man filtrierte und fällte mit 10 ccm 5 n-HCl 0,50 g farblose winzige Nadeln, die auch in heißem Wasser schwer löslich waren. Die freie Base ging in Chloroform, als man das Salz damit und mit einer Acetatlösung schüttelte, und blieb krystallisiert zurück. Man löste aus 5 ccm absolutem Alkohol zu 0,4 g bräunlichen oder aus Äther mit Tierkohle zu fast farblosen Prismen um.

Bei 100° und 15 mm 0,7 Proc. Verlust.

$C_{12}H_{16}O_6N_2$ (284)	Ber.	C 50,70	H 5,64	N	9,86
	Gef.	„ 50,73	„ 5,66	„	9,43, 9,73.

Das *Diamin* schmilzt bei 126—127°. Es ist in Aceton leicht löslich, in Benzol ziemlich schwer, in Äther schwer. Eisenchlorid färbt braun, Alkali löst zuerst farblos, dann rosa und gelb. Salz-Salpeter-Schwefelsäure fällen kurze Nadeln.

Rotes Oxim und Diazomethan.

0,6 g ließ man mit überschüssigem Diazomethan in Äther etwa 1 Stunde bei 0—20° reagieren. Der Rück-

Digitized by Google

stand gab mit 3 ccm Alkohol 0,2—0,23 g Krystalle, die man zweimal aus wenig Alkohol zu fast farblosen Prismen und flachen Nadeln umlöste (IX).

Bei 100° im Vakuum 0,6—0,7 Proc. Verlust.

	$C_{13}H_{14}O_6N_2$ (294)			
Ber.	C 53,07	H 4,76	N 9,52	2 AgJ 159,7
Gef.	„ 52,56, 52,72	„ 4,84, 4,94	„ 9,35	„ 153,5.

Der Körper schmilzt bei 130—132°. Er löste sich leicht in Eisessig, Chloroform, ziemlich schwer in Äther. Er löst sich in Alkali, Eisensalz in Alkohol färbt violett.

Der Körper entstand nicht durch Kochen des Diamins mit Ameisensäure.

Gelbes Oxim $C_{12}H_{13}O_8N$ *und Salpetersäure.*

0,4 g lösten sich in 4 ccm Säure (d = 1,38) gelbrot unter Gasentwicklung. Bald fielen Nadeln, die man nach dem Verdünnen absaugte und aus heißem Alkohol zu 0,3 g feinen Nadeln und derben Täfelchen umlöste. Sie schmolzen bei 119—120° und gaben mit dem *Nitrophloroglucindicarbonsäureester* keine Erniedrigung.

Oxim $C_{12}H_{13}O_8N$ *und Diazomethan.*

Man ließ auf 1,65 g Oxim in Äther 6 Mol. Diazomethan bei 0° einwirken. Nach Lösung schieden sich 0,5 g Krystalle ab, die man nach $^1/_2$ Stunde abfiltrierte. Sie wurden zuerst aus 40 Raumteilen heißem Alkohol, dann aus zehn Teilen heißem Eisessig zu langen glänzenden, flachen farblosen Prismen umgelöst (X).

	$C_{14}H_{15}O_7N$ (309)				
Ber.	C 54,37	H 4,86	N 4,50	3 AgJ 228,2	Acyl 6,9 ccm
Gef.	„ 53,88, 54,21	„ 5,05, 4,86	„ 4,52	„ 222,5	„ 7,3 „
„	„ 53,94	„ 5,06.			

Der Stoff schmilzt bei 162—163°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton, schwer in Äther. Alkali nimmt ziemlich leicht und farblos auf. Ferrisalz färbt violett.

Tetroxy-phenoxazin-1,3,6,8-tetracarbonsäureester.[1])

Aus heißem Eisessig erhielt man das Reduktionsprodukt von $C_{24}H_{23}O_{13}N$ in goldgelben Nadeln, die bei 100° und 15 mm 14 Proc. Essigsäure verloren.

[1]) B. **43**, 1245 (1910).

Digitized by Google

$C_{24}H_{25}O_{13}N$ (535)

Ber. C 53,83 H 4,67 N 2,62 $(OC_2H_5)_4$ 33,6
Gef. „ 53,87, 53,23* „ 4,91, 4,75* „ 2,70* „ 34,0, 34,2, 33,2
„ „ 53,66* „ 4,96*.

Der Ester schmilzt lufttrocken bei 185—187°, säurefrei etwa 5° höher und unschärfer, die Krystalle aus 40 Raumteilen Essigester bei 195—197°. Er löst sich in wäßrigem Ammoniak mit Zinkstaub gelb, sonst violett. Nach dem Stehen an der Luft ist die durch die Farbe sich anzeigende Oxydation bald beendet. Durch Ansäuern gewinnt man nur das Oxazon.

Nach 48stündigem Kochen von 2 g in 100 ccm gew. Essigester oder viertägiges mit feuchtem Benzol fielen aus der braunen Lösung 1,95 g unveränderter Ester vom Schmelzp. 197°.

Das Acetylderivat bildete einen amorph bleibenden Stoff.

Das *O-Tetramethylderivat* (V) gewann man mit 5—6 Mol. Diazomethan in Äther bei 0—20° in einer Menge von 70 Proc. Man löste es aus 10 Raumteilen Äther mit Tierkohle, dann aus 10 Raumteilen Alkohol zu derben hellgelben Prismen oder sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 98—99° um.

$C_{28}H_{33}O_{13}N$ (591)

Ber. C 56,85 H 5,58 8 AgJ 318,1
Gef. „ 56,51, 56,53 „ 5,60, 5,68 „ 306,1, 313,7.

Darstellung der gelben Säure $C_{24}H_{23}O_{14}N$ (XIII).

Die Gewinnung dieses Körpers ist insofern falsch beschrieben[1]), als die früher verwendete Salpetersäure offenbar nicht nach der Laboratoriumsangabe das spez. Gew. 1,38 hatte, sondern wohl über 1,4.

A. Den Versuch III[1]) führten wir demgemäß so aus, daß wir 10 g Ester $C_{12}H_{14}O_7$ löffelweise bei − 10° bis − 15° in 100 ccm gelbe Säure (spez. Gew. 1,45) eintrugen und je $^3/_4$ Stunde bei − 10° und 0° hielten. Die Aufarbeitung wie früher ergab 44—52 Proc. gelbes Produkt, das sich beim Umlösen aus Benzol um $^1/_{20}$ verminderte, und 40—30 Proc. reinen Nitroester $C_{12}H_{13}O_9N$. Rotes Chinon entstand nicht. Die alte Ausbeute an der Säure war 29 Proc.

B. Man trug 3 g Hexa-oxy-diphenylamin-tetracarbonester[2]) bei 0° bis 5° in 15 ccm Säure (1,45) ein, ließ 15′ in Eis stehen und vermehrte die Abscheidung durch Zugabe von 3 ccm Säure (d = 1,17). Man saugte auf Glasfilter ab, wusch mit Säure (d = 1,39), dann mit Alkohol und Äther. Die Menge der rein gelben Nadeln war 40 Proc. Das Filtrat lieferte 0,95 g Oxazon $C_{24}H_{23}O_{13}N$.

[1]) B. **41**, 4177 (1908). [2]) B. **43**, 1245 (1910).

Digitized by Google

Der mit Alkohol ausgekochte und aus Benzol zu leuchtend gelben Nadeln umgelöste Stoff schmolz gegen 216° (u. Zers.). Er hielt im Vakuum über P_2O_5 selbst bei 60° Benzol zurück. Bei 100° verlor er etwa 4 Proc. und blieb dann konstant.

$C_{24}H_{23}O_{14}N$ (549)

Ber.	C 52,46	H 4,19	N 2,55	$(OC_2H_5)_4$ 32,80
Gef.	„ 52,06, 52,14*	„ 4,31	„ 2,50	„ 33,10[1])
„	„ 52,19*	„ 4,48*, 4,33*.		

Bei 216° wird Kohlendioxyd abgespalten, doch unter starker Zersetzung, da die Menge flüchtiger Säuren mehr als 2 Mol. entsprach. Der Körper ist in n-Acetat ziemlich leicht löslich. Kochende alkoholische Salzsäure veresterte nicht.

Die Säure 216° entstand weder aus dem Phenoxazon $C_{24}H_{23}O_{13}N$ noch aus dem N-Oxyd $C_{24}H_{23}O_{14}N$ durch deren Behandlung nach Verfahren **A.**

Die *Acetylierung* wurde nicht mehr durch Kochen mit Anhydrid, sondern durch einstündiges Erhitzen auf 100° unter Zusatz von Natriumacetat vorgenommen. Kohlendioxyd wurde dabei nicht abgespalten. Zersetzen mit Wasser allein lieferte 110 Proc. festen Niederschlag, den man aus warmem Aceton zu farblosen derben Täfelchen umlöste, die häufig von feinen, ebenso schmelzenden Nadeln gefolgt wurden. Diese gingen aber allmählich wieder in die Tafeln über.

$C_{28}H_{27}O_{16}N$ (633)

Ber.	C 53,08	H 4,27	N 2,21	$(OC_2H_5)_4$ 28,45
Gef.	„ 53,17, 52,96*	„ 4,41, 4,16*	„ 2,43, 2,56*	„ 28,26, 28,56
„	„ 53,24*	„ 4,50*.		

In Nitrobenzol ergab sich:

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{0{,}4882 \cdot 7000}{0{,}475^0 \cdot 11{,}6} = 620\,.$$

Als Acetylwert wurde im Durchschnitt 18,4 Proc. gefunden, während ein Triacetylderivat 19,1 Proc. verlangt. Aber auch der acetylfreie Körper lieferte etwa $^8/_{10}$ Mol. flüchtige Säure, so daß doch nur 2 Acetyle eingetreten sind. Das Derivat sinterte, auch im Vakuum bei 160° gelb ohne Schrumpfen und schmolz bei 185—187°, also höher als das früher erhaltene Präparat.[2]) Es ist in Soda löslich, auch im Bicarbonat etwas.

---

[1]) Bei Gegenwart von Eisessig.

[2]) B. 41, 4180 (1908); Schmelzp. 169—171°.

Digitized by Google

Methylester der diacetylierten Säure (XIV).

0,9 g Derivat entwickelten in Äther mit Überschuß von Diazomethan bei 0° lebhaft Gas und lösten sich überwiegend. Ohne den Niederschlag zu entfernen, engte man stark ein und filtrierte ab: 0,6 g. Aus 15 Raumteilen absolutem Alkohol erhielt man 0,5 g farblose Prismen.

$C_{29}H_{39}O_{16}N$ (647)	Ber.	C 53,79	H 4,48	5 AgJ 181,6
	Gef.	„ 53,44, 53,51	„ 4,6, 4,69	„ 180,2.

Der Ester schmilzt bei 140—142°. Aceton löst ihn sehr leicht, Äther sehr schwer, Sodalösung nimmt ihn nicht auf.

Trimethyl-derivat der Säure $C_{24}H_{23}O_{14}N$.

Man ließ auf 1,07 g des gelben Stoffes ätherisches Diazomethan bei 0—20° einwirken, wobei noch vor völliger Lösung ein Produkt auskrystallisierte und wieder verschwand. Nach 1 Stunde destillierte man den Überschuß ab. Der Rückstand krystallisierte mit Alkohol: 0,7 g. Man löste aus 11 ccm davon zu 0,55 g schwach grüngelben derben Blättchen um.

$C_{27}H_{29}O_{14}N$ (591)	Ber.	C 54,82	H 4,91	7 AgJ 278,3
	Gef.	„ 54,80, 54,58	„ 4,95, 4,98	„ 277,3.

Der Körper schmilzt bei 96—98°. Er ist in Alkali unlöslich und ohne Wirkung auf Eisenchlorid in Alkohol. Hydroxylamin in Alkohol lieferte nur ein Harz.

Reduktion der Säure $C_{24}H_{23}O_{14}N$ zu (XV).

Zu 3 g Säure, die man in heißem Eisessig gelöst hatte, fügte man 10 ccm Wasser und bei 0° Zinkstaub in Portionen, und digerierte bis zum Verschwinden des gelben Pulvers. Man saugte vom Metall ab, ohne dieses freizulegen, und goß in 5 n-H_2SO_4. Durch Waschen mit saurem Wasser wurde der Niederschlag asche- und schwefelsäurefrei: 2,7 g. Er war amorph, farblos, in n-$KHCO_3$ leicht und gelb, auch in n-Natriumacetat gelb löslich. Man analysierte das rohe Produkt* oder das aus warmem Aceton zu feinen Nadeln umgelöste (XV).

Digitized by Google

Bei 20° und 15 mm 0,6 Proc. Verlust.

	$C_{24}H_{25}O_{14}N$ (551)			
Ber.	C 52,27	H 4,54	$(OC_2H_5)_4$ 32,7	CO_2 8
Gef.	„ 52,35*, 52,09*	„ 4,89*, 4,93*	„ 32,5	„ 7,7
„	„ 52,24, 51,83	„ 5,09, 4,78.		

Die Säure schmolz roh und umkrystallisiert von 105—116° unter Aufschäumen. In warmem Benzol oder Aceton lieferte sie kein Kohlendioxyd, wohl aber in kochendem absoluten Alkohol. Eine rohe Bestimmung mit Baryt ergab $^2/_3$ Mol. Carbonat, die genaue mit Lauge findet sich oben. Dabei entstanden neben wenig feinen Nadeln (Schmelzpunkt etwa 100°, ohne Gas) 25 Proc. spitzige Blättchen. Bessere Ausbeuten daran (bis $^2/_3$ d. Th.) erhielt man durch Verkochen mit 30 Raumteilen Aceton-Wasser (4 : 1), Verdampfen, Absaugen und Krystallisation aus warmem Alkohol oder Auskochen damit.

Für die Analyse löste man aus 50 Raumteilen absolutem Alkohol zu schwach gelben vierseitigen Blättchen um (XVI).

	$C_{23}H_{25}O_{12}N$ (507)			
Ber.	C 54,44	H 4,93	N 2,76	$(OC_2H_5)_4$ 35,5
Gef.	„ 54,44, 54,24	„ 5,06, 5,16	„ 2,85, 3,04	„ 35,2, 35,2.

In Nitrobenzol ergab sich:

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{70 \cdot 0{,}1185 \cdot 100}{0{,}141^0 \cdot 12{,}3} = 478\,.$$

Der Stoff schmilzt bei 145—147°. Er ist in Aceton schwer, in Eisessig ziemlich leicht löslich. Konz. Bicarbonatlösung nimmt nicht auf. Eisenchlorid in Alkohol färbt rot. Der Körper kann auch feine Nadeln bilden.

Dieser Stoff und die Carbonsäure gaben weder mit Diazomethan noch mit Hydroxylamin krystallisierte Produkte.

Säure $C_{24}H_{23}O_{14}N$ *und Hydroxylamin.*[1])

Eine Mischung von 2 g gelbem Körper, einer Lösung von 1,65 g salzsaurem Hydroxylamin in 3 g Wasser mit 2,4 ccm 10 n-Lauge (6 Mol.), und von 60 ccm absolutem Alkohol kochte man 2 Stunden, bis sich die zuerst abgeschiedenen gelben Nadeln des Salzes gelöst hatten. Auf Zusatz von Wasser und Essigsäure fielen 1,6 g weißer krystallinischer Niederschlag. Man zerlegte ihn durch 60 ccm absoluten Alkohol bei 60° in 2 Stoffe.

0,5 g schwer löslicher blieb zurück. Er sinterte von 187° an stark und wurde gegen 207° unter Zersetzung

[1]) Die ersten Versuche sind von Fritz Simion ausgeführt.

Digitized by Google

dunkel. Man löste ihn aus 200 Raumteilen Alkohol zu langen verfilzten Nadeln um (XVII).

$C_{21}H_{21}O_{12}N_3$ (507)

Ber.	C 49,70	H 4,14	N 8,28	$(OC_2H_5)_3$ 26,6
Gef.	„ 49,98, 49,62	„ 4,41, 4,24	„ 8,33, 8,40	„ 26,0, 26,0
„	„ 49,75	„ 4,45	„ 8,30.	

Das Molekulargewicht ergab sich in einer übersättigten Lösung von 0,114 g in 21 g Eisessig bei einer Erniedrigung von 0,055° zu 484.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser und Benzol, ziemlich löslich in heißem Eisessig, schwer in kaltem, Alkali nimmt leicht und grünlich auf, Sodalösung schwer. Eisen^{III}salz färbt violett.

Die Behandlung mit Diazomethan ergab nur ein Harz. 50 Teile Salpetersäure (d = 1,39) lösten das Oxim bei 0—10°. Wasser fällte nach 2 Stunden i. g. Flocken, die nach Reinigung mit Benzol aus ziemlich wenig Alkohol zu 40 Proc. kurzen Nadeln vom Schmelzp. 143 bis 144° umgelöst wurden.

$C_{21}H_{20}O_{12}N_2$ (492)

Ber.	C 51,22	H 4,06	N 5,69	$(OC_2H_5)_3$ 27,45
Gef.	„ 50,97, 50,80	„ 4,24, 4,29	„ 5,84	„ 27,0.

Der Körper ist in Benzol leicht löslich. Schmelzpunkt der derben Krystalle daraus: 153—154°.

Aus dem ersten alkoholischen Filtrat des Körpers $C_{21}H_{21}O_{12}N_3$ schied sich 1 g eines zweiten Stoffes ab. Beim Aufnehmen in kaltem Benzol blieb noch wenig (207°) Oxim zurück. Der so gereinigte lösliche Stoff wird unten als Monoxim beschrieben.

Monoxim (XVIII).

Den zweiten Stoff krystallisierte man aus 20 Teilen Alkohol zu farblosen Nadeln um.

$C_{23}H_{24}O_{12}N_2$ (520)

Ber.	C 53,08	H 4,62	N 5,39	$(OC_2H_5)_4$ 34,6
Gef.	„ 52,64, 52,81	„ 4,73, 4,83	„ 5,50, 5,40	„ 33,9
„	„ 53,09	„ 4,73	„ 5,40	„ 34,1.

Ber. Mol.-Gew. 520
Gef. „ 519[1])

Das Oxim schmilzt bei 130—131°. Es ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Äther. Aus Benzol kommen bisweilen derbe Tafeln (Schmelzp. 122—123°), die verflüssigt zu der höher schmelzenden Form erstarren. Soda nimmt schwer, Alkali leicht auf. Eisen^{III}salz färbt violett.

[1]) 2,8-proc. Benzollösung.

Digitized by Google

Beim Kochen des Körpers (216°) mit der halben Menge salzsaurem Hydroxylamin in 25 Raumteilen Alkohol waren nach 2 Stunden bis $^2/_3$ des Monoxims 131° allein entstanden und durch Baryt ließ sich die Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd nachweisen.

Durch ähnliche Einwirkung von freiem Hydroxylamin ging das Oxim 131° in das Dioxim 207° über. Ausbeute bis 40 Proc.

Dimethyläther des Monoxims.

1 g Oxim behandelte man mit Überschuß von Diazomethan in Äther 1 Stunde bei 0—20°. Durch Anreiben des Rückstandes mit Alkohol erhielt man 0,6—0,8 g Krystalle. Man löste sie aus 10 Teilen Alkohol zu farblosen, flachen, schiefen und domatischen Prismen um, die man bei 20° (u. 60°) und 15 mm trocknete.

	$C_{35}H_{28}O_{12}N_2$ (548)			
Ber.	C 54,74	H 5,11	N 5,11	6 AgJ 257,3
Gef.	„ 54,32, 54,36	„ 5,34, 5,38	„ 5,3, 5,6	„ 253,1, 257,6
	„ „ 54,37	„ 5,34.		

Der Körper schmilzt bei 67—68°. Er ist meist leicht löslich. Lauge löst nicht.

sym. Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäurester.[1])

Aus 10 g salzsaurem Amino-phloroglucindicarbonester wurde mit Natriumacetat und Chloroform die freie Base isoliert, die man in 60 ccm Eisessig 3—4 Wochen bei etwa 20° stehen ließ. Dann war die Ausscheidung aus der tiefroten Lösung beendet. Man erhielt je nach der Reinheit des Salzes 6,6—7,5 g bräunliche Krystalle: 75—85 Proc. d. Th. Durch Umlösen aus warmem Chloroform gewann man 80—90 Proc. farblose Blättchen, während der Rest gelb blieb, aber auch richtig bei 186—187° schmolz.[1]) Der Ester ist in n-Acetat unlöslich.

$C_{24}H_{27}O_{14}N$ (533)	Ber.	$(OC_2H_5)_4$ 32,53
	Gef.	„ 32,2, 32,7.

Das *Acetylderivat*[1]) (Tafeln, Schmelzp. 207—208°) scheint 7 Reste zu enthalten, wovon sechs leichter abspaltbar sind.

---

[1]) B. 43, 1243 u. 1244 (1910).

Digitized by Google

$C_{38}H_{41}O_{21}N$ (847)

Ber. $(OC_2H_5)_4$ 21,25 $(CH_3CO)_6$ 30,46

Gef. „ 21,53, 21,1, 21,25 „ 31,1, 30,4.

Doch liegen die Werte für ein Hexaderivat ziemlich nahe.

Ber. $(OC_2H_5)_4$ 22,36. $(C_2H_3O)_6$ 32,05.

Beim Einengen der Eisessiglauge im Vakuum schieden sich neben 0,4 g schon gerechnetem Körper 187° 0,2—0,4 g feine grüngelbe Nadeln ab, die gereinigt bei 246—248° (unter Zersetzung) schmolzen. Mehr davon erhielt man, indem man den Aminoester aus 20 g Salz in 100 ccm Eisessig zweimal je 24 Stunden auf 100° erhitzte und den ersten Niederschlag mit 50 ccm warmem Eisessig von 1—2 g Körper 187° befreite. Man gewann so höchstens 2,5 g und 1,1 g (22 Proc. d. Th.) grüngelben Stoff, den man zweimal aus je 25 Teilen Nitrobenzol von 110° zu Nadeln und dünnen Prismen umlöste (XIX).

$C_{24}H_{25}O_{13}N$ (335)

Ber. C 53,83 H 4,67 N 2,62 $(OC_2H_5)_4$ 33,6

Gef. „ 53,70, 53,45 „ 4,86, 4,70 „ 2,78 „ 32,95, 33,65

„ „ 53,87, 53,64* „ 4,90, 4,74* „ 2,79* „ 33,0[1]).

Der Körper löst sich in Laugen gelb.

Die analoge Gewinnung aus dem Körper $C_{34}H_{27}O_{14}N$ versagte. Wohl aber erhielt man dieselben Mengen aus dem Tetroxybenzol-4,6-dicarbonester[2]) mit Ammoniumacetat. Man erhitzte 2,1 g davon (N-frei!) mit 21 ccm Eisessig und 0,6 g Acetat 30 Stdn. auf 100°. Man gewann 0,6 g gelbe Nadeln, die nach dem Umlösen aus Nitrobenzol bei 248° schmolzen: 0,5 g (26 Proc.).

Weder alkoholisches Hydroxylamin, noch Zinkstaub in Eisessig wirkte auf den Körper ein.

Das *Tetracetylderivat* fiel aus wenig Essigsäureanhydrid in Form gelblicher Nadeln oder Prismen: 60 Proc., die von 185° an sinterten und bei 204—205° schmolzen.

$C_{32}H_{33}O_{17}N$ (703)

Ber. C 54,62 H 4,7 $(OC_2H_5)_4$ 25,6 N 1,99

Gef. „ 54,15, 54,58 „ 4,9, 5,0 „ 25,5, 25,3 „ 2,00.

In Nitrobenzol ergab sich: Mol.-Gew. 666.

Di- und Trimethyläther von $C_{24}H_{25}O_{13}N$.

Man löste 1,07 g gelbe Nadeln in 107 ccm warmem Chloroform und destillierte dazu bei 15° 0,66 g Diazomethan in Äther. Nach 1 Stunde trieb man den Überschuß ab, schüttelte mit n-Lauge aus und fällte daraus ein Harz, daß man aus Alkohol zu 0,15 g schief vierseitigen oder länglichen gelben Blättchen vom Schmelzp. 124—125° umlöste. $FeCl_3$-Alkohol färbt rotviolett.

[1]) 2. Darstellung.

[2]) B. **43**, 1242 (1910).

Digitized by Google

$C_{26}H_{29}O_{13}N$ (563)	Ber.	C 55,42	H 5,14	6 AgJ 250,2
	Gef.	„ 55,63	„ 5,22	„ 249,1.

Im Chloroform blieb neben viel Harz, wohl des Tetraäthers ein Stoff, der mit Alkohol krystallisierte: 0,16 g. Man löste daraus unter Filtrieren von einer Gallerte zu gelben Prismen vom Schmelzp. 84 bis 86° um. $FeCl_3$-Alkohol färbt grün. Lauge löst schwer.

$C_{27}H_{31}O_{13}N$ (577)

Ber.	C 56,15	H 5,37	7 AgJ 285,1	Mol.-Gew. 577
Gef.	„ 56,10	„ 5,70	„ 280	„ 577.[1])

[Untersuchungen aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.][2])

[Eingelaufen am 22. November 1927.]

Über das Salep-Mannan;

von *Hans Pringsheim* und *Gerhard Liß.*

(Mit 1 Figur im Text.)

Neben den verbreitetsten sich ausschließlich aus Glucoseresten aufbauenden komplexen Polysacchariden finden sich in der Natur auch solche, welche aus anderen Monosen, z. B. aus der Mannose, zusammengesetzt sind. Bisher sind zwei davon etwas näher untersucht worden: das Mannan der Steinnuß [3]), welches einen wasserunlöslichen Körper darstellt, und das Mannan aus Orchidaceenknollen, welches in dem Salepschleim enthalten ist, der eine offizinelle Verwendung findet. Beide Mannane bauen sich ausschließlich aus den Resten der Mannose auf, was für das Salep-Mannan

---

[1]) In Benzol.

[2]) Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der ich für diese Unterstützung meinen ehrerbietigsten Dank ausspreche. Pringsheim.

[3]) H. Pringsheim u. K. Seifert, H. 123, 205 (1922).

Digitized by Google

von Thamm[1]) und für das Steinnuß-Mannan von uns[2]) bewiesen wurde.

Das Ziel unserer Untersuchungen war, in die Konstitution des Salep-Mannans[3]) durch die Untersuchung seines Acetates einzudringen, wobei besonderer Wert darauf gelegt werden mußte, zu einem Acetat des Polysaccharides ohne die Beimengung hydrolytischer Verunreinigungen zu gelangen, was sich am besten durch Acetylieren mit Pyridin und Essigsänreanhydrid erreichen läßt. Jedoch kann man das Salep-Mannan nur in einem besonders geeigneten Quellungszustande durch das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin bei der Temperatur von 37° in sein Acetat umwandeln. Ein verhorntes Präparat wird, selbst wenn es noch so fein gepulvert ist, hiervon gar nicht angegriffen. Aber auch wenn das Salep-Mannan durch Alkohol und Äther ohne Anwendung höherer Temperatur entwässert wird, selbst wenn man bei dieser Prozedur ein feines weißes Pulver erhält, gelingt es noch nicht, dieses unter den milden Bedingungen der von uns gewünschten Acetylierungsweise in das Acetat zu verwandeln. Um dieses Ziel zu erreichen, muß der feuchte Kuchen, welchen man durch Alkoholfällung des eingedampften wäßrigen Auszuges gewinnt, beispielsweise nicht im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali, sondern ohne Vakuum über Chlorcalcium ganz allmählich seiner Feuchtigkeit beraubt werden. Es kommt also darauf an, die Entfernung des Alkohols sehr langsam (im Verlaufe mehrerer Wochen) und nur bis zu gewissen Grenzen vorzunehmen, da sonst das Mannan im Acetylierungsgemisch ungelöst bleibt und sich nicht in Acetat umwandelt.

Im Falle eines geeigneten Quellungszustandes beobachtet man jedoch sehr bald, daß das Mannan im Acetylierungsgemisch bei 37° weiter aufquillt und im Laufe einiger Tage völlig in Lösung geht. Nach der Fällung mit Wasser

---

[1]) Rudolf Thamm, Über Salepschleim, Diss. München 1903. Einen Auszug d. Diss. publiz. Hilger in den Ber. 36, 3197 (1903).

[2]) H. Pringsheim u. K. Seifert, H. 123, 205 (1922).

[3]) Über die Reinigung der Präparate vgl. Versuchsteil.

Digitized by Google

und Umfällung aus Chloroform und Petroläther erhält man ein schneeweißes Pulver, das sich als triacetyliertes Salep-Mannan erweist. Im Gegensatz dazu wurde bisher[1]) nur ein Salep-Mannanacetat gewonnen, dessen um 2,8 Proc. zu hoher Acetylwert sich aus der Beimengung hydrolytischer Nebenprodukte infolge der Verwendung von Acetylchlorid erklärt.

Unser Acetat benutzten wir zur Bestimmung der Molekulargröße des Bauelementes des Polysaccharides, wobei wir in Eisessig bei normalen Konzentrationen unschwer zu gut ablesbaren Depressionen gelangten, welche auf ein Mannoseanhydrid-acetat stimmende Werte ergaben. Das Salep-Mannan muß also als ein aggregiertes Mannoseanhydrid aufgefaßt werden. Wir begegnen somit dem ersten Polysaccharid dieser Art in der Mannosereihe.

In früheren Versuchen wurde an den Acetaten der Cellulose[2]) und des Lichenins[3]) der Beweis geliefert, daß sich durch Hitze-Desaggregation in indifferenten hochsiedenden Lösungsmitteln wie Naphtalin und Tetralin eine Teilchenverkleinerung erreichen läßt, welche ohne Abspaltung von Essigsäure oder Veränderung der spezifischen Drehung mit steigender Intensität des Hitzeabbaus durch Verminderung der Viscosität und Abnahme der Molatgröße, gemessen durch Kryoskopie in einem geeigneten Lösungsmittel, zum Ausdruck kommt. Als ein solches Lösungsmittel erwies sich in unserem Fall das *Nitrobenzol,* da es einerseits das Salep-Mannantriacetat in der Kälte gut löst und andererseits bei normalen Konzentrationen noch keine Dispergierung bis zum größtmöglichen Aufteilungszustand, wie ein solcher in Eisessig erreicht wird, zur Folge hat. Die Hitzedesaggregation wurde von uns in der Schüttelbombe durch Erhitzen in Naphtalin bei drei verschiedenen Temperaturen vorgenommen und die Viscositäten in 1-proc. Lösung in Nitrobenzol bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in

[1]) R. Thamm, a. a. O.

[2]) H. Pringsheim, J. Leibowitz, A. Schreiber u. E. Kasten, A. 448, 163 (1926).

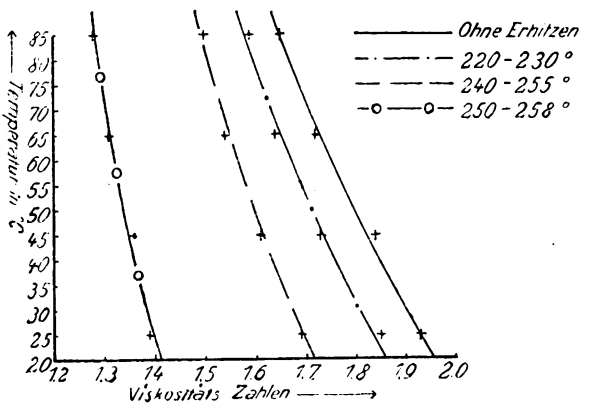
[3]) H. Pringsheim u. O. Routala, A. 450, 255 (1926).

Digitized by Google

Tab. 1 zusammengestellt, der sich eine Kurventafel anschließt, aus der man entnehmen kann, daß die Viscosität mit steigender Abbauintensität abnimmt.

Tabelle 1.

Acetate	% CH_3CO-	$[\alpha]_D$	$V_{(25)}$	$V_{(45)}$	$V_{(65)}$	$V_{(85)}$
Ohne Erhitzung	44,9	$-28,9^0$	1,93	1,84	1,72	1,65
	45,3	$-29,4^0$				
	44,3					
220—230°	44,6	$-29,0^0$	1,85	1,73	1,64	1,59
240—255°	44,0	$-28,8^0$	1,69	1,61	1,54	1,50
250—258°	43,6	$-28,3^0$	1,39	1,36	1,31	1,28



Der Erwartung gemäß macht sich bei der Kryoskopie die Konzentration des Acetates in Nitrobenzol stark bemerkbar. Wie jedoch aus der nachstehenden Tab. 2 ersichtlich, ist die Assoziation bis zu $^1/_2$-proc. Lösungen nicht von Einfluß auf die gewonnenen Resultate. Diese besagen, daß der Verteilungszustand des Salep-Mannantriacetates in Nitrobenzol, welcher ohne Vorbehandlung annähernd dem dimeren Monoseanhydrid-acetat entspricht, mit steigender Temperatur dem des monomeren Acetates zustrebt und diesem bei der Hitzebehandlung bei 250—258° gleichkommt.

Digitized by Google

Tabelle 2.

Molekulargewichte in Nitrobenzol bei verschiedenen Hitzeabbaustufen und Konzentrationen.

Ohne Erhitzung		220—230°		240—255°		250—258°	
Konz.	Mol.	Konz.	Mol.	Konz.	Mol.	Konz.	Mol.
0,45	518	0,41	494	0,29	396	0,41	286
0,62	512	0.54	485	0,48	405	0,56	293
0,74	1143	0,96	1151	0,77	1009	0,75	946
0,87	1302	1,50	1190	1,35	1052	1,33	988
1,43	1292			1,61	1061		
1,51	1355						

Hiermit haben wir ein besonderes Ziel unserer Arbeit erreicht, weil wir durch diese Versuchsreihe, welche die kryoskopischen Messungen in Eisessig bestätigt, den Konstitutionsbeweis des Salep-Mannans als eines komplexen Mannose-anhydrides für besonders gelungen erachten. Die Untersuchung des Verseifungsproduktes dieses Acetates, des „Salep-Mannosans", wird unsere spätere Aufgabe sein.

Schon früher haben wir darauf hingewiesen, daß die fermentative Gewinnung der Maltose aus der Stärke und dem Glykogen sowie der Cellobiose aus der Cellulose und dem Lichenin im Sinne einer Synthese aufzufassen ist. Ebenso ist nunmehr auch die Bildung der Mannobiose aus dem Salep-Mannan, welche wir vor 2 Jahren mit Hilfe der Fermente des Gerstenmalzes aus diesem Polysaccharid gewonnen haben[1]), zu betrachten.

Versuchsteil.

Die Gewinnung des Salep-Mannans.

Die von uns verwendete Tubera Salep der Firma Schering erwies sich nach der mikroskopischen Prüfung, welche nach Gilg-Brandt[2])

[1]) Vgl. H. Pringsheim u. A. Genin, H, **140**, 299 (1924), sowie H. Pringsheim, A. Genin und R. Perewosky, Bio. Z. **164**, 117 (1925).

[2]) E. Gilg u. W. Brandt, Lehrbuch der Pharmakognosie, 3. Aufl Berlin 1922, S. 71ff.

Digitized by Google

und zur Ergänzung nach Dezani[1]) vorgenommen wurde, als frei von Verunreinigungen. Der Feuchtigkeitsgehalt schwankte zwischen 10,6 und 11,6 Proc. und der Aschengehalt der lufttrockenen Substanz zwischen 2,7 und 3,7 Proc.

Von der fein gepulverten Tubera Salep wurden 14,3 g langsam unter Schütteln in eine 2 Literflasche gegeben, in der sich bereits 1 Liter destilliertes Wasser befand. Füllt man dann die Flasche zur 2 Litermarke auf, so ist eine starke Klumpenbildung vermieden. Wir bereiteten noch sechs weitere Flaschen in derselben Weise und versetzten jede mit etwa 10 ccm Toluol. Die 7 Flaschen blieben unter häufigem Durchschütteln 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei das Salep-Mannan in Lösung ging, während ein ungelöster Teil aus den 14 Litern durch Zentrifugieren entfernt wurde. Dann gossen wir noch durch Faltenfilter und dampften die im Höchstfalle 0,47 Proc. Trockensubstanz enthaltende Lösung im Vakuum auf etwa 3 Liter ein, wobei sich eine dunkelgelbe, ziemlich dicke Gallerte bildete, die bereits weißes Mannan abschied. Ohne hierauf Rücksicht zu nehmen, wurde die Gallerte mit $1^1/_2$—2 Liter absoluten Alkohol gefällt und unter gutem Durchschütteln 3—4 Tage bei Zimmertemperatur auf bewahrt. Dann wurde auf zwei großen Nutschen über Coliertuch stark abgesaugt, reichlich mit Alkohol nachgewaschen, mit frischem Alkohol übergossen und in einer Pulverflasche 1—3 Tage unter kräftigem Schütteln stehen gelassen. Wir saugten nunmehr wieder über einem Colierfilter möglichst stark ab und wuschen sehr oft mit Alkohol nach, bis das Filtrat rein weiß durchlief, da die Substanz sich anderenfalls gelb oder braun färbt.

Den so gewonnenen Kuchen, der bei Verwendung von 100 g Tubera Salep etwa 195—210 g wog, brachten wir in einen großen (16 cm)-Exsiccator, in dem sich 250 g $CaCl_2$ befanden, und beließen ihn darin 50—70 Tage, wobei das Kuchengewicht auf etwa 30—50 g sank. Dabei darf das Präparat der Luft z. B. zum Nachwägen nicht lange ausgesetzt werden, weil sich dadurch sein Zustand so verändern kann, daß es nur noch sehr langsam oder gar nicht vom Acetylierungs-

[1]) Serafino Dezani, Arch. di farmacol. speriment. e sc. aff. 32, 11 (1921).

Digitized by Google

gemisch angegriffen wird. Es ist vorteilhafter, einen feuchteren Kuchen zu verwenden. Selbst Kuchen bis zu 100 g ließen sich, wenn auch nicht in der üblichen Zeit und unter Umständen nicht quantitativ, noch in Acetat umwandeln. Andererseits wurden Kuchen bis zum Mindestgewicht von 29,5 g, sofern sie sich stets im Chlorcalciumexsiccator befanden, wenn auch langsam noch vom Acetylierungsgemisch angegriffen. Die schneeweißen Kuchen der günstigsten Gewichtsgrenzen ließen sich, in großen Brocken in einer Pulverflasche aufbewahrt, monatelang acetylierungsfähig erhalten. Die Ausbeute an trockenem Salep-Mannan betrug 27,5—29,5 Proc. der angewandten Tubera Salep. Das Mannan enthielt weniger als 1 Proc. Asche, lufttrocken 10—11 Proc. Feuchtigkeit und erwies sich in 0,24-proc. wäßriger Lösung in Bestätigung der Literaturangaben als optisch inaktiv. Die Elementaranalyse des Salep-Mannans ergab, auf aschenfreie Substanz berechnet, die Werte für ein Hexoseanhydrid:

2,563 mg Subst.: 4,176 mg CO_2, 1,452 mg H_2O.

$C_6H_{10}O_5$ (162,08)	Ber.	C 44,4	H 6,2
	Gef.	„ 44,4	„ 6,3.

Das Salep-Mannan-Triacetat.

6—8 g Mannan wurden nacheinander mit 40 ccm Essigsäureanhydrid, 70 ccm Eisessig und 60 ccm wasserfreiem Pyridin unter Eiskühlung übergossen und $1^1/_2$ Wochen bei 37° aufbewahrt, wobei das Salep-Mannan in Lösung ging. Das Acetat wurde durch Eingießen in $1^1/_2$ Liter Wasser ausgefällt, im Hochvakuum staubtrocken gemacht und in der 30fachen Menge kaltem Chloroform aufgelöst. Die abgesaugte Lösung gossen wir in Petroläther ein und gewannen so das weiße reine Salep-Mannan-Triacetat, aus dem wir vor der Analyse den Petroläther in der Trockenpistole durch mehrmaliges Erhitzen auf 78° im Vakuum entfernten.

2,692 mg Subst.: 4,928 mg CO_2, 1,363 mg H_2O.

$C_6H_7O_5(COCH_3)_3$ (288,128)	Ber.	C 50,0	H 5,6
	Gef.	„ 49,9	„ 5,7.

Zur *Acetylbestimmung* wurde die Substanz im Erlenmeyerkölbchen nach der Befeuchtung mit Alkohol mit etwa $^1/_2$ normaler Lauge 24 Stunden unter Verschluß bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei wir die

Digitized by Google

Substanz gelegentlich vom Boden aufrührten. Die Titration geschah mit $^n/_{10}$-HCl und Phenolphtalein in der Kälte.

0,1429 g Subst. verbrauchten 14,93 ccm $^n/_{10}$-KOH.
Gef. 44,9% Acetyl.

Zwei weitere Bestimmungen ergaben 45,3 und 44,3 Proc. Acetyl. Die *optische Aktivität* wurde in Chloroform bestimmt und ergab:

$$[\alpha]_D^{19} = (v \cdot \alpha) : (l \cdot p) = (10 \cdot - 0{,}49^0) : (1 \cdot 0{,}1698) = - 28{,}9^0.$$

Eine zweite Bestimmung ergab: $[\alpha]_D^{19,5} = - 29{,}4^0$.

Der bei Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse des Salep-Mannan-Triacetats geeignet befundene *Eisessig* wurde zur *Molekulargewichtsbestimmung* benutzt. Wir arbeiteten in geschlossener Apparatur mit elektromagnetischem Rührer. Bei Beobachtung peinlichster Sorgfalt schwankten die erhaltenen Werte nur innerhalb der üblichen Fehlergrenzen. Zu der nachstehenden Tabelle ist zu bemerken, daß sich bei den drei letzten Konzentrationen noch weitere Assoziations-Tendenz über die angegebenen Molekulargrößen hinaus bemerkbar machte.

Substanz (g)	Eisessig (g)	Konzentr. (Proc.)	Depression (°)	Mol.-Gew.
0,0526	25,0	0,21	0,028	293
0,0701	25,0	0,28	0,033	331
0,0783	16,0	0,49	0,062	308
0,1138	17,0	0,67	0,074	353
0,1377	17,0	0,81	0,081	390
0,1886	17,0	1,11	0,108	401
0,2385	16,0	1,49	0,084	692
0,3031	17,0	1,78	0,097	717

Bei Verwendung von sorgfältig gereinigtem *Nitrobenzol* ergaben sich folgende Werte:

Substanz (g)	Nitrobenzol (g)	Konzentr. (Proc.)	Depression (°)	Mol.-Gew.
0,0670	15,0	0,45	0,061	518
0,0935	15,0	0,62	0,086	512
0,1190	16,0	0,74	0,046	1143
0,1333	15,4	0,87	0,047	1302
0,2280	16,0	1,43	0,078	1292
0,2332	15,4	1,51	0,079	1355

Digitized by Google

Die *Viscosität* wurde ebenfalls in dem gereinigten Nitrobenzol bestimmt und ergab die Werte:

Temperatur (°)	t_l = 1-proc. Nitrobenzol-lösung (Minuten)	t_n = Nitro-benzol selbst (Minuten)	$\frac{t_l}{t_n}$ = Visc.-Zahlen
25	2,45	1,27	1,93
45	1,71	0,93	1,84
65	1,27	0,74	1,72
85	0,99	0,60	1,65

Die Hitze-Desaggregation des Salep-Mannan-Triacetats.

A. Wir benutzten 5 Teile Naphtalin, um nach dem Schmelzen im Wasserbad die Wände eines Bombenrohres mit einer dünnen Naphtalinschicht zu überziehen. Dann füllten wir das Rohr mit einer Mischung von einem Teil Acetat und 7—10 Teilen Naphtalin und schmolzen bereits möglichst im Wasserbad ein. Für Bombenrohre mittlerer Größe eignen sich Mischungen aus 3 g Acetat und entsprechenden Mengen Naphtalin. Der Schüttelbombenofen wurde im Laufe von 1 1/2 Stunden angeheizt und die Temperatur beim Abbau 1 eine Stunde lang auf etwa 220° gehalten, um im Verlaufe einer weiteren halben Stunde auf 230° gesteigert zu werden. Die Temperaturen wurden an einem Thermometer abgelesen, dessen Quecksilberkugel sich etwa 2—3 cm über dem erhitzten Bombenrohre befand. Wir trieben die braun gefärbte Schmelze aus dem geöffneten Bombenrohre durch Einblasen von Wasserdampf in einen Rundkolben und lösten verbleibende Reste durch siedendes Chloroform aus dem Bombenrohr heraus. Chloroform und Naphtalin destillierten wir durch Wasserdampf ab und wuschen nach dem Absaugen die zurückbleibende braune Masse mit Alkohol gut aus. Die gepulverte trockene Substanz wurde in Chloroform gelöst und diese Lösung in der Kälte einige Stunden mit Tierkohle behandelt. Schließlich wurde nach dem Absaugen durch Petroläther ausgefällt: Präparat A.

B. Hielten wir die Temperatur 1 Stunde lang auf 240—250° und steigerten sie im Verlaufe einer weiteren halben Stunde bis auf 255°, so ergab sich ein *neuer Abbaukörper*. Hier war jedoch ein zweimaliges Umfällen unter abwechselndem Schütteln mit Kohle und Kieselgur nötig, um die Substanz rein weiß zu erhalten: Präparat B.

C. Erhitzten wir das Bombenrohr 1 Stunde lang auf 240—250° und eine weitere halbe Stunde bis auf 258°, so war die aus dem Rohr gelöste Schmelze nach der Wasserdampfdestillation absolut

Digitized by Google

schwarz. Außer der langwierigen Behandlung mit Kohle und Kieselgur empfahl sich ein mehrfaches Ausfällen mit Petroläther, um einen rein weißen Körperzu erhalten: Präparat C.

Elementaranalysen.

A. 2,839 mg Subst.: 5,192 mg CO_2, 1,447 mg H_2O = 49,9 % C, 5,7 % H.
B. 2,746 „ „ : 5,014 „ „ , 1,410 „ „ = 49,8 „ „ 5,7 „ „.
C. 2,965 „ „ : 5,421 „ „ , 1,505 „ „ = 49,9 „ „ 5,7 „ „.

Acetylbestimmungen.

A. 0,1443 g Subst.: 14,98 ccm $^n/_{10}$-KOH = 44,6 % Acetyl.
B. 0,1330 „ „ : 13,61 „ $^n/_{10}$- „ = 44,0 „ „ .
C. 0,1482 „ „ : 15,04 „ $^n/_{10}$- „ = 43,6 „ „ .

Optische Drehungen (in Chloroform).

A. $[\alpha]_D^{19} = (10 \cdot - 0{,}47^0) : (1 \cdot 0{,}1623) = - 29{,}0^0$.
B. $[\alpha]_D^{19} = (10 \cdot - 0{,}37^0) : (1 \cdot 0{,}1286) = - 28{,}8^0$.
C. $[\alpha]_D^{19{,}5} = (10 \cdot - 0{,}31^0) : (1 \cdot 0{,}1094) = - 28{,}3^0$.

Molekulargewichtsbestimmungen (in Nitrobenzol).

	Substanz (g)	Nitrobenzol (g)	Konzentr. (Proc.)	Depression (°)	Mol.-Gew.
A.	0,0608	15,0	0,41	0,058	494
	0,0813	15,0	0,54	0,079	485
	0,1441	15,0	0,96	0,059	1151
	0,2247	15,0	1,50	0,089	1190
B.	0,0397	13,9	0,29	0,051	396
	0,0721	15,0	0,48	0,084	405
	0,1171	15,2	0,77	0,054	1009
	0,2059	15,2	1,35	0,091	1052
	0,2232	13,9	1,61	0,107	1061
C.	0,0618	15,0	0,41	0,102	286
	0,0844	15,0	0,56	0,136	293
	0,1199	16,0	0,75	0,056	946
	0,2124	16,0	1,33	0,095	988

Digitized by Google

Viscositätsbestimmungen (in 1-proc. Nitrobenzollösung).

Temp. (°)	t_l/t_n = Visc.-Zahlen		
	A	B	C
25	1,85	1,69	1,39
45	1,73	1,61	1,36
65	1,64	1,54	1,31
85	1,59	1,50	1,28

Erhitzten wir das Bombenrohr $1^1/_2$ Stunden auf 250—260° und isolierten dann nach tagelangem Reinigungsprozeß einen weißen Körper, so erwies er sich durch seine Drehung und seine Viscositätszahlen als stark verändert.

Über die Beziehung des Lichosans zum Lichenin;

von *Hans Pringsheim* und *Hans Braun.*

Zweite Mitteilung.

Mit 1 Figur im Text.

Das vor 2 Jahren durch Erhitzen von Lichenin in Glycerin entdeckte Lichosan[1]), welches sich auch durch Verseifen des Lichosanacetates, gewonnen durch Hitzedesaggregation des Licheninacetates in siedendem Naphtalin, darstellen läßt[2]), besitzt die Eigenschaft, sich in wäßriger Lösung nach und nach in ein dem Lichenin ähnliches Gel zurückzuverwandeln; dieses zeigt nach der Fällung durch Alkohol ein mit dem Ausgangsstoff, dem aus der Flechte isolierten Lichenin, identisches Röntgendiagramm, eine Eigenschaft, welche dem direkt aus der Lösung ohne vorherige Alterung gefälltem Lichosan nicht zukommt. Da-

[1]) H. Pringsheim, W. Knoll u. E. Kasten, B. 58, 2135 (1925).
[2]) Erste Mitteilung. H. Pringsheim u. O. Routala, A. 450, 255 (1926).

Digitized by Google

durch entfällt der Einwand, daß in unserem Lichosan noch unzerstörte Licheninmicellen vorhanden waren.

Wir verfolgen nun weiter das Ziel, die Beziehung zwischen dem komplexen Polysaccharid und seinem Bauelement auf verschiedene Weise zu untersuchen.

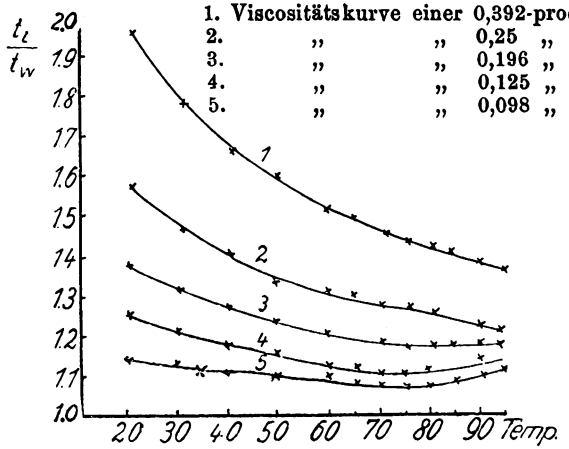
Lichenin und Lichosan sind in Wasser verschieden löslich. Ein von uns besonders sorgfältig gereinigtes Licheninpräparat löst sich nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade. Licheninlösungen sind nur bis zu einer Konzentration von 0,6 Proc. bei Zimmertemperatur längere Zeit beständig, konz. Lösungen konnten nach den bisherigen Erfahrungen nur unter Druck hergestellt werden[1]), flocken dann aber zum Teil wieder aus. Lichosan dagegen geht schon in der Kälte leicht in Lösung, die bei einem gut gereinigten Präparat eine Konzentration von etwa 8 Proc. erreichen kann. Licheninlösungen zeigen eine schwache milchige Trübung, Lichosanlösungen dagegen sind wasserklar.

Die Viscositätskurve einer 4,42-proc. Lichosanlösung zeigte in den früheren Untersuchungen eine deutliche Minimalzone von 70—100° mit einem langsamen Aufstieg gegen 100°, eine Eigenart im kolloidchemischen Verhalten des Lichosans, welche inzwischen Fräulein M. Engel auch an der amylalkoholischen Lösung des Methyl-lichenins beobachtete. Dagegen wurde von uns angegeben[2]), daß Licheninlösungen zwischen 40 und 100° einen gleichmäßigen Abfall der relativen Viscosität zeigen. Die früheren viscosimetrischen Untersuchungen am Lichenin sind mit Lösungen ausgeführt worden, die in Anbetracht der Schwerlöslichkeit des Polysaccharides in Wasser vielleicht zu konzentriert scheinen. Doch verhielt sich ein inzwischen von Herrn Dr. O. Routala unternommener Versuch mit einer 1-proc. Licheninlösung analog den früheren. Die Abweichung der Licheninkurve von der des Lichosans und des Methyllichosans ist aber keine besondere Eigenschaft des Liche-

[1]) H. Pringsheim u. W. Kusenack, H. 137, 265 (1924).
[2]) H. Pringsheim u. Routala, a. a. O.

Digitized by Google

nins, da sich auch dieses in genügender Verdünnung charakteristisch wie sein Bauelement verhält. Aus nachstehender Kurventafel ersieht man, daß das Lichenin gegen 70° zwischen den Konzentrationsgrenzen von 0,196 und und 0,125 Proc. und noch deutlicher unterhalb dieser Konzentrationsgrenze wie das Lichosan eine deutliche Maximalzone der Aufteilung in wäßriger Lösung zeigt.



Die theoretische Schlußfolgerung aus diesen Ergebnissen ist, daß das Lichenin beim Verdünnen seiner wäßrigen Lösungen dem Aufteilungszustand des Lichosans zustrebt, ihn jedoch erst bei Konzentrationen erreichen dürfte, welche für experimentelle Zwecke z. B. zu einer direkten Molekulargewichtsbestimmung des Lichenins in Wasser praktisch nicht mehr brauchbar sind.

Zum Vergleich von Lichenin und Lichosan zogen wir auch fermentkinetische Versuche mit den Fermenten des Gerstenmalzes heran. Durch 2 Versuchsreihen wiesen wir nach, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Lichenin- und Lichosanspaltung unter denselben Versuchsbedingungen übereinstimmend verläuft. Die Kinetik der Lichosanspaltung gemessen mit verschiedenen Fermentmengen zeigten denselben charakteristischen Verlauf wie die eines besonders

Digitized by Google

gereinigten Licheninpräparates[1]): bis zur etwa 40-proc. Spaltung verläuft auch sie annähernd nach der Ordnung der monomolekularen Reaktion und, was von besonderer Wichtigkeit ist, bis zu dieser Grenze verdoppelt auch die Verdoppelung der Fermentmenge in derselben Zeit die Spaltung in Glucose. Oberhalb 40 Proc. tritt Hemmung ein, vermutlich durch die gebildete Glucose, die nach unseren Versuchen die Lichosanspaltung durch die Fermente des Malzes verzögert.

Läßt man eine Licheninlösung vor dem Fermentversuch einige Tage stehen, so wird sie wesentlich langsamer als eine Lichosanlösung gespalten; die Alterung verzögert also die Fermentkatalyse. Diese *Alterungserscheinung* wurde nun weiter untersucht. Schon bei den Viscositätsbestimmungen verschiedener Licheninlösungen hatten wir beobachtet, daß die Durchlaufszeiten der Lösungen unterhalb 65° nach längerem Stehen größer werden als die frischen Lösungen; bei 65° kreuzt die Kurve einer gealterten Lösung die einer frischen und verläuft dann mit ihr gemeinsam weiter; auch beim Abkühlen unterhalb 65° sind die Durchlaufszeiten der entalterten Lösung denen der frischen Lösung völlig gleich; eine solche aufgewärmte Lösung altert dann wieder in demselben Maße wie eine frische Lösung. Die Alterung der Licheninlösung ist also ein reversibler Vorgang.

Diese Erscheinung läßt sich auch auf fermentchemischem Wege bestätigen.

Eine frische Licheninlösung und eine gealterte, dann auf 70° erwärmte werden gleich schnell gespalten, eine 24 Stunden alte Licheninlösung und eine gealterte, dann erwärmte und wieder 24 Stunden gealterte Lösung werden gleich, aber langsamer als die frische Lösung gespalten, und eine 72 Stunden alte Lösung wird langsamer gespalten als eine 24 Stunden gealterte. Der Unterschied, der zwischen der 72 Stunden und der 24 Stunden gealterten Lösung viscosimetrisch sehr scharf zu erkennen ist, ist bei der Fermentspaltung (Tab. S. 53) weniger deutlich, da durch den Zusatz von Malzauszug und Puffer die Lösung verdünnt und durch Verdünnung, wie aus folgendem hervorgeht, die Alterung aufgehoben wird.

---

[1]) H. Pringsheim u. K. Baur, H. im Druck.

Digitized by Google

Die Alterung der Licheninlösung ist von der Konzentration abhängig; so altert eine 0,392-proc. Lösung nach 24 Stunden schon deutlich, eine 0,196-proc. erst nach 72 Stunden, bei einer 0,098-proc. Lösung konnten wir selbst nach 8 Tagen noch keine Veränderung der Durchlaufszeiten feststellen. Wir verdünnten eine 72 Stunden gealterte 0,392-proc. Lösung auf eine 0,098-proc. und erhielten dann dieselben Durchlaufszeiten wie bei einer frischen Lösung. Hier war also durch Verdünnung die Alterung aufgehoben worden. Ließen wir eine konz. Licheninlösung (etwa eine 0,392-proc.) lange genug stehen, so beobachteten wir, wie sich die Lösung allmählich entmischte und das Lichenin sich gallertartig absetzte.

Auch die Lichosanlösungen zeigen eine äußerlich ähnliche Alterserscheinung.

Es gelang uns nun mit fermentativen und viscosimetrischen Methoden nachzuweisen, daß die Alterung des Lichosans von der des Lichenins verschieden ist: beim Lichosan führt die Reassoziation zwar zu einer dem in Wasser emulgierten Lichenin ähnlichen Gallerte, diese ist jedoch im physikalischen Zustand in mehrfacher Beziehung vom Lichenin-Gel verschieden.

Ein äußerlicher Unterschied zwischen der Lichenin- und Lichosanalterung ist, daß sich die Licheninlösung beim Altern entmischt, wobei die Licheningallerte niedersinkt, während die Lichosanlösung dauernd eine homogene Gallerte bildet. Der Grad und die Schnelligkeit der Alterung ist beim Lichosan ebenso wie beim Lichenin von der Konzentration der Lösung abhängig, die jedoch etwa 10 mal so stark sein muß wie die des Lichenins, um überhaupt eine Alterung zu zeigen. Einen weiteren Unterschied zwischen der Lichenin- und Lichosanalterung konnten wir bei Gegenwart von H- und OH-Ionen beobachten. Der Einfluß der Acidität auf die Licheninalterung ist nicht so scharf ausgeprägt wie bei der Alterung von Lichosanlösungen, doch kann man auch hier erkennen, daß bei einer Acidität von $p_H = 4{,}9$ und in reinem Wasser Lichenin gleichmäßig altert. Im alkalischen Gebiet bei einem p_H von 9 und noch deutlicher nach Zusatz von wenig $^n/_{10}$-n. Natronlauge ist die Alterung viel schwächer; dies hängt damit zusammen, daß in Gegenwart von OH-Ionen eine bessere Lösung des

Digitized by Google

Lichenins eintritt. (Die Durchlaufszeiten der alkalischen Lösungen sind wesentlich kürzer als die der neutralen und sauren Lösungen.) Im Gegensatz dazu zeigt die Lichosanlösung im sauren Gebiet bei einem p_H von 4,9 die feinste Aufteilung und altert in dieser Lösung nur äußerst wenig, in neutraler Lösung altert Lichosan stark, viel stärker als eine Licheninlösung von der gleichen Viscosität, und der Alterungsgrad nimmt nun im alkalischen Gebiet immer mehr zu; bei p_H 9 ist die Alterung viel stärker als in neutraler Lösung und bei Zusatz von $^n/_{10}$-n. Natronlauge eine noch größere. Wie beim Lichenin genügt ein kurzes Erwärmen auf 70°, um die Alterung aufzuheben, und die aufgewärmte Lösung altert dann im selben Maße wie früher.

Auch den Fermenten des Malzauszuges gegenüber wirken sich beide Alterungsvorgänge verschieden aus. Eine gealterte Licheninlösung wird, wie oben schon geschildert, langsamer gespalten als eine frische. Bei der Gallertbildung des Lichosans aber tritt keine Veränderung ein, durch die die Fermentspaltung verzögert würde. Wir nahmen die Spaltung in einem möglichst konz. System vor, damit durch die Verdünnung die Alterung nicht aufgehoben werden konnte.

Unser Ziel war jetzt, zu untersuchen, ob die Reassoziation des Lichosans zu einem dem Lichenin in allen Eigenschaften gleichen Produkt führen kann. Das reassoziierte Produkt mußte nach den am Lichenin gewonnenen Erfahrungen drei Eigenschaften zeigen: schwere Löslichkeit, Alterung einer verdünnten, etwa 0,5-proc. Lösung und langsamere Spaltung der gealterten Lösung. Diese Bedingungen erfüllte das reassoziierte Lichosan nicht.

Wir verdünnten einmal eine gealterte 5-proc. Lichosangallerte so, daß wir eine 0,5-proc. Lösung erhielten. Im Gegensatz zu Licheninlösungen stellte es eine klare Lösung dar, die nicht mehr sichtbar alterte und auch noch nach einigen Tagen genau so schnell wie eine frische Lichosanlösung gespalten wurde. Da die Möglichkeit bestand, daß in der Lichosangallerte nur ein Teil zum Lichenin reassoziiert war, versuchten wir dies reassoziierte Produkt von Lichosan durch Behandeln mit 30-proc. Alkohol zu trennen, nachdem wir in einem

Digitized by Google

Vorversuch festgestellt hatten, das Lichosan in 30-proc. Alkohol noch löslich ist, Lichenin aber nicht. Etwa $^1/_6$ der Gallerte blieb ungelöst; aber auch dieser Teil löste sich in Wasser leicht und seine 0,3-proc. Lösung wurde nach 72 Stunden im Vergleich mit einer frischen Lichosanlösung gleich schnell gespalten.

Da wir auf dem Wege der einfachen Reassoziation nicht zu dem Naturprodukt Lichenin gelangten, schien es uns wichtig, die Einwirkung der Veresterung mit Phosphorsäure auf Lichosan zu untersuchen, um vielleicht so ein dem Lichenin ähnlicheres Präparat zu erhalten. Die Phosphorylierung von Lichosan konnte, da unser sorgfältig gereinigtes Lichosanpräparat auch in absolutem Pyridin nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade löslich war, nach der von E. Fischer[1]) angegebenen Methode ausgeführt werden. Bei der Einwirkung von einem Mol Phosphoroxychlorid auf ein Mol Lichosan erhielten wir ein Produkt, dessen Analysenwerte genau der Formel $C_6H_9O_4.O.PO_3H_2$ entsprachen, während man bei der Phosphorylierung der Polyamylosen und anderer Polysaccharide, wie der Stärke, nur viel unvollständiger phosphorylierte Produkte gewonnen hat. Der Phosphorsäureester des Lichosans, dessen Darstellung für die Erforschung der Substitutionsfähigkeiten des Lichosans von Bedeutung ist, war in Wasser unlöslich, wodurch er für unsere weiteren Untersuchungen nicht zu verwerten war. Durch Herabsetzung des Phosphorgehalts auf etwa ein Drittel des dem Lichosanmonophosphorsäureesters entsprechenden Gehalts gelangten wir zu einem in Wasser leicht löslichen Präparat, dessen Lösung gegen Lackmus schwach sauer reagierte. Die Anwesenheit freier H-Ionen hinderte entsprechend den früheren Versuchen die Alterung; ebenso wurde die fermentative Spaltung des Präparates dadurch sehr vermindert.

Wir fügten deshalb die zur Sättigung der freien H-Ionen notwendige, genau berechnete Menge klarer Ätzkalklösung zu, nachdem wir die Lösung vorher so verdünnt hatten, daß sie eine den Licheninlösungen entsprechende Konzentration besaß. Die mit Kalk neutralisierte Lösung wurde fermentativ gut gespalten. Wir versuchten nun die Lösung durch äußerst geringen Kalkzusatz in einen der Lichenin-

[1]) E. Fischer, B. 47, 3193 (1914).

Digitized by Google

alterung ähnlichen Vorgang umzuwandeln, was nicht gelang, da die Lösung bei zu geringem Kalkgehalt unverändert blieb, bei weiterem Zusatz aber ausflockte. Nach dem Abfiltrieren der Flockung zeigte die Lösung, vorausgesetzt, daß sie die nötige Konzentration hatte, bei Zusatz von wenig $^n/_{10}$-Natronlauge die für das Lichosan typische Alterung.

Während demnach die röntgenographischen Beobachtungen den Beweis liefern, daß die Kohlenhydratmicelle des Lichenins durch Assoziation aus dem Lichosan hervorgehen kann, und durch die hier beigebrachten fermentkinetischen Versuche ein neuer und wichtiger Beweis für die Identität der Kohlenhydrate des Polysaccharides und seines Bauelementes erbracht worden ist, zeigen das Lichenin und das gealterte Lichosan noch einige Unterschiede, welche vielleicht auf die Beladung des natürlichen Polysaccharids mit speziellen Elektrolyten zurückgeführt werden können, die es von dem von uns hergestellten Phosphorsäureester des Lichosans, z. B. durch einen Gehalt an Kieselsäure, unterscheiden.

Versuchsteil.

Das *Lichenin* gewannen wir in der schon früher beschriebenen Weise aus isländischem Moos. Dieses Lichenin, das ein graues Pulver darstellte, reinigten wir noch besser, indem wir es wieder in heißem Wasser lösten und heiß zentrifugierten, durch Abkühlen zur Abscheidung brachten, abzentrifugierten, wieder in heißem Wasser lösten, wieder heiß zentrifugierten usw. Bei dem Heißzentrifugieren, das wir so 6 mal wiederholten, bildete sich ein immer geringer werdender schwarzer Satz, der aus etwas Lichenin, das sich bei dem geringen Abkühlen während des Zentrifugierens abgeschieden hatte, und den durch das Fallen des Lichenins mitgerissenen kolloidalen Verunreinigungen bestand. Schließlich entwässerten wir mit absolutem Alkohol und gewannen das Lichenin durch Eintropfen seiner warmen wäßrigen Lösung in absolutem Alkohol; nachdem es mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet war, erhielten wir ein rein weißes Präparat, das in doppelt normaler Natronlauge einen Drehwert von

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 0{,}25^0 . 5}{0{,}5 . 0{,}0865} = +\ 28{,}9^0.$$

zeigte.

Aschebestimmung: 400 mg Lichenin wurden im Platintiegel geglüht. Der Rückstand 2,4 mg = 0,6 Proc.

Die *Lichosanpräparate* wurden nach der Glycerinmethode dargestellt, und das anfangs graue Pulver zur Reinigung so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis der abgegossene Alkohol farblos war

Digitized by Google

das Lichosan dann in Wasser unter Zusatz von Carboraffin gelöst und die Lösung durch Eintropfen in absoluten Alkohol wieder ausgefällt, was noch zweimal wiederholt wurde. Durch mehrtägiges Stehen unter absolutem Alkohol, den wir öfter erneuerten, entwässerten wir das Präparat, wuschen es dann mit Äther und trockneten es schließlich in der Trockenpistole. Wir erhielten so ein in kaltem Wasser vollständig und leicht lösliches Lichosan, dessen Drehwert in doppelt normaler Natronlauge

$$[\alpha]_D^{20} + \frac{+\ 0{,}26^0 . 5}{0{,}5 . 0{,}0855} = +\ 30{,}4^0$$

betrug.

0,530 mg Subst.: 7,383 mg CO_2, 2,542 mg H_2O.

$C_6H_{10}O_5$	Ber. C 44,42	H 6,21
	Gef. „ 44,45	„ 6,28.

Das Präparat war aschefrei.

Viscosimetrische Untersuchungen verschiedener Licheninlösungen.

Die Bestimmungen wurden im Ostwaldschen Viscosimeter ausgeführt:

a) Einer 1-proc. Licheninlösung (ausgeführt von Dr. O. Routala) siehe t_{l_7} in der Tabelle auf S. 51.

b) Einer 0,392-proc. Lösung.

t_w: Durchlaufszeit von Wasser,
t_{l_1}: „ einer frischen Lösung,
t_{l_2}: „ „ 24 Stdn. alten Lösung,
t_{l_3}: „ „ 24 „ „ „ beim Abkühlen,
t_{l_4}: „ „ wieder 24 Stdn. gealterten Lösung,
t_{l_5}: „ „ 72 Stdn. gealterten Lösung.

Temp. °	1			2				3		4	
	t_w	t_{l_1}	$\frac{t_{l_1}}{t_w}$	t_{l_2}	$\frac{t_{l_2}}{t_w}$	t_{l_3}	$\frac{t_{l_3}}{t_w}$	t_{l_4}	$\frac{t_{l_4}}{t_w}$	t_{l_5}	$\frac{t_{l_5}}{t_w}$
20	22,6	44,2	1,96	50,3	2,23	44,2		50,4		56,3	2,40
30	18,6	33,2	1,79	37,1	1,99	33,2		37,2		42,1	2,26
40	15,6	26,1	1,67	29,6	1,89	26,2	wie	29,6	wie	31,2	2,00
50	13,75	22,0	1,60	24,1	1,75	22,0	$\frac{t_{l_1}}{t_w}$	24,1	$\frac{t_{l_2}}{t_w}$	24,3	1,76
60	12,2	18,7	1,53	19,2	1,57	18,7		19,2		19	1,56
65	11,6	17,6	1,52	17,6	1,52	17,6		17,6		17,7	1,53
70	11,1	16,5	1,49								
75	10,6	15,5	1,46								
80	10,1	14,6	1,45								
85	9,7	13,8	1,42								
90	9,3	13,0	1,40								
95	9,1	12,5	1,37								

Weiterer Verlauf wie bei 1.

Digitized by Google

c) t_{l_1}: Durchlaufszeit[1]) einer 0,098-proc. Lösung,
t_{l_2}: „ „ 0,125-proc. „
t_{l_3}: „ „ 0,196-proc. „ im frischen Zustand,
t_{l_4}: „ „ 72 Stdn. gealterten Lösung,
t_{l_5}: „ „ der sich abkühlenden Lösung,
t_{l_6}: „ „ 0,25-proc. Lösung,
t_{l_7}: „ „ 1,0-proc. „

Temp. °	$\frac{t_{l_1}}{t_w}$	$\frac{t_{l_2}}{t_w}$	$\frac{t_{l_3}}{t_w}$	$\frac{t_{l_4}}{t_w}$	$\frac{t_{l_5}}{t_w}$	$\frac{t_{l_6}}{t_w}$	$\frac{t_{l_7}}{t_w}$
20	1,14	1,25	1,39	1,53	wie ↑	1,57	—
30	1,14	1,20	1,32	1,38	$\frac{t_{l_2}}{t_w}$	1,47	2,65
40	1,12	1,19	1,27	1,32		1,43	2,34
50	1,11	1,19	1,25	1,27	1,25	1,34	2,12
60	1,11	1,15	1,24	1,25	1,24	1,33	1,87
70	1,09	1,13	1,20			1,30	1,60
75	1,09	1,12	1,18		wie	1,29	1,53
80	1,09	1,13	1,19		$\frac{t_{l_3}}{t_w}$	1,28	1,49
85	1,09	1,14	1,19			1,28	1,45
90	1,12	1,15	1,19			1,25	1,38
95	1,12	1,12	1,19	↓	↓	1,22	1,31

Vergleich der fermentativen Spaltung des Lichenins und des Lichosans durch Malzauszug. Kinetik der Lichosanspaltung.

Wir verwandten einen dialysierten Malzauszug und führten die Spaltung bei den früher festgelegten optimalen Bedingungen von 37° und $p_H = 4{,}9$ aus.

a) 5 ccm Malzauszug, 10 ccm Wasser, 5 ccm Citratpuffer.
b) wie a) unter Verwendung eines anderen Malzauszugs.

Nach	1a) 25, 1b) 50 mg Lichosan 1 % Glucose		2a) 25, 2b) 50 mg Lichenin 2 % Glucose	
	a	b	a	b
1 Std.	49	25	47	27
2 „	71	44	69	46
4 „	91	60	93	60

[1]) Die Durchlaufszeiten wurden der Kürze wegen weggelassen.

Digitized by Google

c) 50 mg Lichosan + 5 ccm Citratpuffer. *Wechselnde Fermentmengen.*

	1	2	3	4	5	6
+ ccm H_2O	53,875	42,5	50	45	35	15
+ ccm Malzauszug	1,125	2,5	5	10	20	40

Nach	% Glucose					
	1	2	3	4	5	6
1 Std.	**6**	**12**	**23**	**43**	46	47
2 „	**12**	**22**	**40**	54	60	76
4 „	**20**	**41**	56	70	71	83
8 „	34	57	70	81	82	94
ccm Malz / mg Lichosan	1/40	1/20	1/10	1/5	1/2,5	1/1,25

Wie aus den fett gedruckten Zahlen hervorgeht, wird die Lichosanspaltung bis zur 40-proc. Glucosebildung bei Verdoppelung der Fermentmenge bei gleicher Spaltungsdauer verdoppelt. Dem entspricht auch die Übereinstimmung der Konstanten, berechnet gemäß

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} .$$

Nach	1	2	3	4	5	6
1 Std.	**0,0618**	**0,1266**	**0,2602**	**0,5622**	0,6158	0,6349
2 „	**0,0639**	**0,1244**	**0,2556**	0,3883	0,4582	0,7134
4 „	**0,0556**	**0,1313**	0,2050	0,3010	0,3095	0,4431
8 „	**0,0529**	0,1059	0,1506	0,2076	0,2144	0,3517

c) Verzögerung der Lichosanspaltung durch Zusatz verschiedener Mengen Glucose.

50 mg Lichosan, 7,5 ccm Malzauszug, 20 ccm Wasser, 2,5 ccm Citratpuffer.

1. Zusatz von 0 mg Glucose, 2. 10 mg Glucose, 3. 20 mg Glucose.

Nach	% Glucose		
1 Std.	30	28	27
2 „	55	52	42
4 „	79	67	58

Digitized by Google

Bei Alterung der Licheninlösungen.

a) *Lichosan- und gealterte Licheninlösung.*

1. einer frischen Lichosanlösung,
2. einer mehrere Tage alten Licheninlösung.

100 ccm Malzauszug, 55 ccm Wasser, 5 ccm Citratpuffer, dazu 1. 137,5 mg Lichosan, 2. 137,5 mg Lichenin.

Nach	1	2
	% Glucose	
2 Std.	64	27
6 „	71	46
26 „	78	72
48 „	84	77
96 „	92	89

Die gealterte Licheninlösung wurde in den Anfangsstunden langsamer als die Lichosanlösung gespalten; nachher setzt naturgemäß die Hemmung durch die gebildete Glucose ein.

b) *Licheninlösungen verschiedener Alterungsstadien.*

1. einer frischen Licheninlösung,
2. „ 24 Stunden alten Licheninlösung,
3. „ 72 „ „ „
4. „ durch Erwärmen entalterten Licheninlösung,
5. „ entalterten und wieder 24 Std. gealterten Licheninlösung.

Je 40 mg Lichenin, 10 ccm H_2O, 5 ccm Malzauszug, 5 ccm Citratpuffer.

Nach	1	2	3	4	5
	% Glucose				
1 Std.	26	22	20	26	24
2 „	42	31	30	44	32
4 „	60	45	41	63	47

Alterung von Lichosanlösungen und die sie von der Licheninalterung unterscheidenden Merkmale.

Eine 1-proc. Lichosanlösung alterte in 72 Std. nicht, eine 3-proc. nach 24 Std. deutlich, stark erst eine 5-proc. und zwar stiegen die Durchlaufszeiten bei 20°:

von 2′ 42″ nach 24 Std. auf 3′ 56″, nach 48 Std. auf 8′ 33″.

Nach dem Erwärmen auf 70° betrugen sie wieder:

2′ 42″, nach 24 Std. 3′ 56″, nach 48 Std. 8′ 30″.

Digitized by Google

Alterung der Licheninlösung und Lichosanlösung bei verschiedener Acidität.

t_{w_1} bei einem p_H von 4,9: 5 ccm H_2O + 2 ccm Citratpuffer,
t_{w_2} „ in destilliertem Wasser: 7 ccm H_2O,
t_{w_3} „ einem p_H von 9: 5 ccm H_2O + 2 ccm Borat-Salzsäurepuffer,
t_{w_4} „ „ p_H „ etwa 13: 5 ccm H_2O + 2 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

α) Licheninlösungen 0,276-proc.

5 ccm einer 0,385-proc. Licheninlösung.

t_{l_1}: = 2 ccm Citratpuffer p_H = 4,9,
t_{l_2}: + 2 ccm H_2O,
t_{l_3}: + 2 ccm Borat-Salzsäurepuffer p_H = 9,
t_{l_4}: + 2 ccm $^n/_{10}$-NaOH p_H = 13.

β) Lichosanlösungen 7-proc.

5 ccm H_2O mit 490 mg Lichosan.

t_{w_5}, t_{w_6}, t_{w_7}, t_{w_8} } Zusätze wie bei α).

α)					β)				
Nach	$\frac{t_{l_1}}{t_{w_1}}$	$\frac{t_{l_2}}{t_{w_2}}$	$\frac{t_{l_3}}{t_{w_3}}$	$\frac{t_{l_4}}{t_{w_4}}$	Nach	$\frac{t_{l_1}}{t_{w_5}}$	$\frac{t_{l_2}}{t_{w_6}}$	$\frac{t_{l_3}}{t_{w_7}}$	$\frac{t_{l_4}}{t_{w_8}}$
0 Std.	1,71	1,72	1,66	1,59	0 Std.	1,70	1,72	1,74	1,75
24 „	1,78	1,80	1,69	1,60	18 „	1,71	1,83	2,43	2,99
48 „	1,79	1,81	1,71	1,62	24 „	1,73	1,90	2,77	4,00

Fermentative Prüfung der Alterung von Lichosanlösungen.

Fermentative Spaltung 1. einer bis zur Gallerte gealterten Lichosanlösung, 2. frischen Lösung.

α) 50 mg Lichosan, 1 ccm H_2O, 1 ccm Malzauszug, 1 ccm Citratpuffer,
β) Mit 2 ccm Malzauszug ohne H_2O.

Nach	Spaltung in % Glucose			
	1 α	1 β	2 α	2 β
1 Std.	4	8	3	9
2 „	7	13	8	12
4 „	12	19	10	19

Digitized by Google

Untersuchung des bei der Gallertbildung des Lichosans entstandenen Produktes.

a) 1 ccm einer 5-proc. Lichosanlösung wurde bis zur Gallertbildung in den Eisschrank gestellt, dann in 9 ccm Wasser gelöst und wieder 3 Tage lang sich selbst überlassen. Dann verglichen wir die Spaltung dieser Lösung (1) mit einer frischen Lichosanlösung (2).

b) Eine Lichosangallerte von 450 mg Lichosan verrieben wir mit 30-proc. Alkohol, in dem Lichosan in frischem Zustand gut löslich ist. Etwa $^1/_6$ (75 mg) löste sich nicht. Wir isolierten diesen Rückstand und verglichen seine Spaltbarkeit, nachdem wir seine 0,3-proc. Lösung 8 Tage lang hatten altern lassen (1), mit einer frischen Lichosanlösung (2).

a) 1., 2. 50 mg Lichosan,
10 ccm H_2O,
5 ccm Citratpuffer,
5 ccm Malzauszug.

b) 1., 2. 75 mg Lichosan,
25 ccm Wasser,
5 ccm Citratpuffer,
50 ccm Malzauszug.

Nach	a		b	
	1	2	1	2
	% Glucose		% Glucose	
1 Std.	22	22	62	63
2 „	41	39	73	70
4 „	58	58	80	—
24 „	—	—	100	96

Phosphorylierung des Lichosans. Viscosimetrische und fermentative Untersuchung der erhaltenen Produkte.

500 mg Lichosan wurden in 5 ccm über Natriumhydroxyd getrockneten Pyridin gelöst, die Lösung auf −15° abgekühlt, dazu dann eine Mischung von 470 mg Phosphoroxychlorid mit 3,5 ccm Pyridin gegeben; hierbei fiel ein gelatinöser Körper aus, der sich beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr auflöste. Er wurde abzentrifugiert, mit Alkohol entwässert, dann mit Äther gewaschen und in der Trockenpistole getrocknet. Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes wurde die Substanz 14 Stunden bei 240° mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen.

4,170 mg Subst.: 4,571 mg CO_2, 1,685 mg H_2O. — 0,1620 g Subst.: 0,0768 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_6H_9O_4.O.PO_3H_2$ Ber. C 29,74 H 4,47 P 12,82
Gef. „ 29,89 „ 4,52 „ 13,21.

Digitized by Google

Präparat mit 4,05 % P. 500 mg Lichosan in 5 ccm Pyridin wurde wie oben eine Mischung von 80 mg Phosphoroxychlorid mit 3,5 ccm Pyridin gegeben, das Reaktionsgemisch dann mit absolutem Alkohol verrieben und zur Entfernung des Pyridins und Entwässerung einige Stunden stehen gelassen, mit Alkohol noch einige Male und schließlich mit Äther gewaschen, dann in der Trockenpistole getrocknet.

0,1513 g Subst.: 0,022 g $Mg_2P_2O_7$. P = 4,05 %.

Dies Präparat war in Wasser löslich. Die Lösung reagierte gegen Lackmus schwach sauer.

Eine 3,79-proc. Lösung dieses Präparates alterte in 72 Stunden nicht; wegen ihres Gehaltes an freien H-Ionen wurde sie fermentativ nur schwach gespalten.

1 ccm der 3,79-proc. Lösung wurde auf 7,5 ccm verdünnt und mit der genau berechneten Menge von 2,5 ccm Kalklösung versetzt.

5 ccm der mit Kalk versetzten Lösung (18,95 mg Substanz),
5 ccm Malzauszug,
2 ccm Citratpuffer.

Nach	% Glucose
1 Std.	35
2 „	48

5 ccm 5,7-proc. Lösung mit 1—1,5 ccm Kalkwasser versetzt, alterte nicht. Nach einem weiteren Zusatz von 0,5 ccm trat schwache Alterung ein, die sich auf Zusatz von 0,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge verstärkte; bei entsprechender Alkalität zeigte das phosphorylierte Lichosan also die für das Lichosan typische Alterung.

Über Acylwanderungen an Phenolen;

von *K. W. Rosenmund und W. Schnurr.*

[Aus dem Pharmaz. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 28. November 1927.)

Bei den Phenolen sind durch die Wechselwirkung der OH-Gruppe und des Kernes Verhältnisse geschaffen, die sich in einer ausgesprochenen Neigung ihrer verschiedenartigsten Derivate zu Umlagerungen äußern. Es sei hier hingewiesen auf die Umwandlung von phenolkohlensaurem

Digitized by Google

Natrium in Natriumsalicylat[1]), auf die Claisensche Umlagerung[2]), auf die von Auwers[3]) eingehend studierte Umlagerung von Oxyketonphenylhydrazonacylderivaten, sowie auf die von verschiedenen Seiten[4]) festgestellte Bildung von Phenolketonen aus Phenolestern. Bei all diesen Vorgängen handelt es sich um eine Wanderung der Substituenten vom Hydroxylsauerstoff in den Kern. Eine eigene Beobachtung der Umlagerung von Thymolisobutylketon in Thymolisovalerat, bei der im Gegensatz zu allen bisher bekannten Fällen eine Wanderung eines Substituenten vom Kern an den Phenolsauerstoff stattfindet, gab Veranlassung, die Wanderung von Acylresten an Phenolen in ihren verschiedenen Möglichkeiten zu untersuchen. Als solche ergaben sich:

A) Wanderung von Säureresten vom Sauerstoff in den Kern;
B) Wanderung von Säureresten im Kern;
C) Wanderung von Säureresten aus dem Kern an den Sauerstoff.

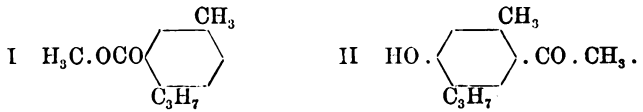
A. Wanderung von Säureresten vom Sauerstoff in den Kern.

Von den verschiedenen Methoden, die Wanderung von Acylen in den Kern zu bewirken, ist die Friessche Verschiebung als die fruchtbarste besonders durch von Auwers für präparative Zwecke ausgenutzt worden. Die Versuche liefern jedoch für eine Kenntnis der Reaktion kein zureichendes Material, was, abgesehen von einer anders gerichteten Fragestellung, zum Teil darin begründet liegt, daß die Arbeitsmethode infolge von häufig auftretenden Komplikationen nicht allgemeiner Anwendung fähig ist. So tritt bei einigen Phenolen durch die Behandlung nach dem Fries-

[1]) Kolbe, J. pr. **27**, 39 (1883); **31**, 397 (1885).
[2]) B. **45**, 3157 (1912); A. **401**, 21 (1913).
[3]) A. **429**, 190 (1922).
[4]) Nencki, B. **30**, 1776 (1897); Eijkman, C. **1904**, I, 1597; C. **1905**, I, 814; Fries u. Fink, B. **41**, 4272 (1909); v. Auwers, B. **47**, 3292 (1915); **54**, 1553 (1921); **58**, 34 (1925).

Digitized by Google

schen Verfahren eine Wanderung der Kernalkylgruppen[1]), bei andern nach eigenen Beobachtungen eine Zerstörung des Moleküls unter Abspaltung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein. Zu einem gangbaren Weg, auch derartige Ester in die Ketone umzuwandeln, führten einige Feststellungen, die bei der Synthese von *Thymylmethylketon* nach der Vorschrift von Richard Behn[2]) gemacht wurden. Hierbei sollte das Keton (II) aus Thymol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol als Lösungsmittel in der üblichen Weise entstehen.



Eine nähere Untersuchung ergab jedoch für den Verlauf der Reaktion ein ganz anderes Bild. Bei kurzer Reaktionsdauer findet man nämlich neben Spuren des Ketons ausschließlich *Ester* (I); erst bei längerer Reaktionsdauer vergrößert sich die Ketonausbeute, und zwar geschieht dies auf Kosten der Estermenge. Die direkte Kernsubstitution tritt also gegenüber der sehr viel schneller verlaufenden Esterbildung ganz zurück und das Keton entsteht praktisch tatsächlich infolge der Wanderung des Acetylrestes vom Sauerstoff in den Kern. Es kann nicht entschieden werden, ob das Nitrobenzol direkt an der Reaktion beteiligt ist, oder ob es nur als Homogenisationsmittel wirkt, jedenfalls geht die Umlagerung des Thymolacetates in Thymylmethylketon bereits bei einer um 80—100° niederen Temperatur vor sich, als beim Behandeln des Esters mit Aluminiumchlorid ohne Nitrobenzol. Auf Grund dieser Beobachtungen ließ sich eine brauchbare Methode zur Umlagerung temperaturempfindlicher Phenolester ausarbeiten, die gerade in den Fällen sehr günstige Resultate ergibt, in denen die Friessche Methode versagt. Die allgemeine Vorschrift ist im praktischen Teil gegeben.

[1]) v. Auwers, Bundesmann, Wieners, A. **447**, 164 (1926).

[2]) D.R.P. 95901; Rosenmund u. Schultz, Arch. Pharm. und Ber. d. deutsch. Pharmaz. Ges. **1927**, S. 308.

Digitized by Google

Über die Umlagerung durch direktes Erhitzen der Ester mit Aluminiumchlorid (Verbacken) werden von den verschiedenen Autoren derart voneinander abweichende Angaben hinsichtlich der Versuchsbedingungen gemacht, daß eine systematische Ausarbeitung dringend notwendig erschien. Versuche, die über die Umlagerung von *p-Kresol-benzoat* in *o-Benzoyl-p-kresol* unter Messung der bei der Reaktion abgespaltenen Salzsäure angestellt wurden, ergaben:

1. 1 Mol Aluminiumchlorid ist imstande, 1 Mol Ester in das Keton überzuführen. Technisches Aluminiumchlorid zeigt dabei nur eine etwa 90-proc. Wirksamkeit.

2. Bei der Bildung eines Mols Keton wurde 1 Mol Chlorwasserstoff abgespalten. Die Titration des Chlorwasserstoffes während des Versuches gab also die Möglichkeit, die Fortschritte der Umlagerung zu verfolgen. Die gefundenen Werte liegen nur einige Procent über den für die tatsächliche Ketonausbeute berechneten.

3. Die Umlagerung ist in sehr viel kürzerer Zeit beendet, als nach den bisher in der Literatur beschriebenen Beispielen anzunehmen war. In Fällen, in denen die Ester mit zum Teil mehr als 2 Mol Aluminiumchlorid 2—5 Stdn. auf 120—150° erhitzt wurden, genügte bei Verwendung von nur 1,1 Mol Aluminiumchlorid schon 10 Min. währendes Erhitzen auf 120°, um eine vollständige Umlagerung zu bewirken. Diese etwas mildere Behandlung bedeutet nicht nur eine Material- und Zeitersparnis, sondern hat in vielen Fällen auch eine erhebliche Verbesserung der Ausbeuten zur Folge. Eine allgemeine Vorschrift dieser „Verbackungsmethode“ ist im praktischen Teil gegeben.

Erst nachdem in der Umlagerung in Nitrobenzol eine die Friessche Verschiebung ergänzende Methode gefunden war und für beide Verfahren an einfachen Beispielen die rationellste Arbeitsweise festgestellt war, konnte das Studium der Acylwanderung auf allgemeinerer Grundlage in Angriff genommen werden. Als Haftpunkte für die vom Sauerstoff in den Kern wandernden Acyle kommt bei den Monophenolen nur die Ortho- und die Parastellung[1]) in

[1]) Die Bezeichnungen ortho und para sind hier und im folgen-

Digitized by Google

Frage, Wanderung in die Metastellung wurde in keinem Falle beobachtet.

Wanderung ausschließlich in die Parastellung.

Bei einigen Phenolen mit freier o- und p-Stellung ist die in p-Stellung lenkende Kraft der Kernsubstituenten so groß, daß eine Bildung von o-Ketonen praktisch nicht in die Erscheinung tritt. Die typischen Vertreter dieser Gruppe, *Thymol* und *Carvacrol* wurden zum Studium der p-Wanderung herangezogen.

Der Acetylrest im Thymolacetat zeigt schon in der Kälte eine starke Neigung, in die p-Stellung zu wandern. Bei 20° werden in 2 Stunden 30 Proc., in 5 Stunden 60 Proc., in 24 Stunden 90 Proc. des Esters in Thymylmethylketon umgelagert. Mit einer Temperaturerhöhung nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit des Acetylrestes sehr rasch zu: bei 60° ist die Umlagerung bereits nach 10 Minuten beendet.

Durch Variation des Acyls sollte nun festgestellt werden, in welcher Weise die Wanderungsgeschwindigkeit in die p-Stellung von der Beschaffenheit des Säurerestes abhängig ist. Es zeigte sich, daß alle untersuchten *aliphatischen Reste* ($CO.CH_3$—$CO.C_7H_{15}$) innerhalb der Versuchsfehler die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, wie sie für den Acetylrest festgestellt wurde. Der *Benzoylrest* zeigte dagegen einen erheblichen Unterschied in der Beweglichkeit gegenüber den aliphatischen Säureresten: bei 20° werden in 5 Stunden erst 4 Proc. des Thymolbenzoates in das Thymylphenylketon umgelagert. Von besonderem Interesse war das Verhalten der Säurereste der *Phenylessigsäure*, der *Zimtsäure* und der *Hydrozimtsäure*. Wiewohl schwerer als der Benzoylrest zeigen sie doch den aliphatischen Resten nahekommende Wanderungsgeschwindigkeiten. Sie sind übrigens in der Weise voneinander verschieden, daß sich folgende Reihe *abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit nach p-Stellung* am Thymol ergibt:

---

den, soweit nicht anders vermerkt, in bezug auf die phenolische OH-Gruppe gebraucht.

Digitized by Google

$CO.CH_3$, $CO.C_2H_5$ und Homologe >,
$CO.CH_2C_6H_5$, $CO.C_2H_4C_6H_5$, $CO.CH=CH.C_6H_5$ >, $CO.C_6H_5$.

In präparativer Hinsicht ist zu bemerken, daß die Umlagerung von Phenolestern in Nitrobenzol eine ganz ausgezeichnete Methode zur Synthese von p-Oxyketonen darstellt, die den bisherigen in verschiedener Hinsicht überlegen ist. Sie liefert bei aliphatischen Säureresten 80—90-proc. Ausbeuten und ist auch für rein aromatische Ketone verwendbar, sofern man der Wanderungsträgheit der aromatischen Reste durch längere Reaktionsdauer und Temperaturerhöhung Rechnung trägt. Sie gestattet eine Synthese von Ketonen temperaturempfindlicher Phenole und ermöglicht eine Umlagerung leicht zersetzlicher Säurereste (z. B. des Zimtsäurerestes), um deren Herbeiführung sich Simonis und Lear[1]) vergebens bemühten.

Beim Verbacken von Thymolestern nach der Friesschen Methode trat eine Zerstörung der Substanz unter Abspaltung eines Gases ein. Nachdem festgestellt war, daß die Gasmengen von dem Überschuß an Aluminiumchlorid abhängig sind, ließen sich zwar Bedingungen festlegen, unter denen ein Verbacken zu den Thymylketonen möglich ist. Für präparative Zwecke kommt dieses unsichere Verfahren nicht in Betracht.

Ganz analoge Versuche über die p-Wanderung wurden an zahlreichen Estern des Carvacrols und ähnlicher synthetisch erhaltener Phenole gemacht. Sie bestätigten die am Thymol gemachten Beobachtungen als charakteristisch für die p-Wanderung.

Wanderung ausschließlich in die o-Stellung.

Die Wanderung der Acyle von Sauerstoff in die o-Stellung ließ sich naturgemäß am besten an einem Phenol studieren, bei dem eine Wanderung in die p-Stellung durch einen dort haftenden Substituenten ausgeschlossen war (p-Kresol). Bei den mit p-Kresolacetat angestellten Versuchen über die Wanderung des Acetylrestes in die o-Stellung zeigte sich sofort ein charakteristischer Unterschied von der Wanderung in die p-Stellung. Die Reaktions-

[1]) Dissertation Lear, 1926. T. H. Chbg.

Digitized by Google

geschwindigkeit bei 20° ist nämlich auch bei Gegenwart von Nitrobenzol fast gleich Null, erst nach mehrtägiger Reaktion lassen sich Spuren des Ketons nachweisen. In Abwesenheit von Nitrobenzol beginnt die Umlagerung des Acetylrestes bei 50—60° merklich. In 10 Minuten werden erhalten bei 60° etwa 6 Proc., bei 90° 60 Proc. des Ketons und bei 120° tritt eine quantitative Umlagerung des Esters in das Keton ein.

Die Wanderung der homologen Fettsäurereste zu untersuchen, hatte neben dem theoretischen Interesse auch für synthetische Zwecke Bedeutung. Der Gattermannschen Oxyketonsynthese erwachsen nämlich bei der Verseifung der Alkoxyketone des vorliegenden Typus erhebliche Schwierigkeiten in der von Auwers konstatierten Stabilität der Alkoxygruppe. Die über die Wanderungsgeschwindigkeit der Reste $CO.C_2H_5 - CO.C_7H_{15}$ angestellten Versuche ergaben weitgehende Übereinstimmung mit der des Acetylrestes, somit ist auch für die Wanderung in die o-Stellung die Wanderungsgeschwindigkeit der aliphatischen Reste untereinander gleich. Eine Umlagerung des Benzoylrestes am Kern des p-Kresols trat in der Kälte überhaupt nicht ein. Die Versuchsreihe über die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion beim Verbacken ergab, daß sie erst oberhalb 90° merklich einsetzt und bei 130—140° die für präparative Zwecke günstige Geschwindigkeit hat. Aus dieser Gebundenheit an höhere Temperatur erklärt sich auch der Mißerfolg von Heller[1]), der aus p-Kresol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ausschließlich p-Kresolbenzoat erhält, da er die Temperatur nur auf 75° gesteigert hatte. Die Belastung des Benzoylrestes mit Halogen ist übrigens wie an den Resten der *p-Brombenzoesäure* und der *o-Brombenzoesäure* festgestellt werden konnte, ohne Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit. Während auf eine Umlagerung des Zimtsäurerestes verzichtet werden mußte, da bei der für die Wanderung in die o-Stellung notwendigen höheren Temperatur Zersetzung eintrat, ging die Umlagerung des Phenyl-

[1]) B. 46, 1502 (1913).

Digitized by Google

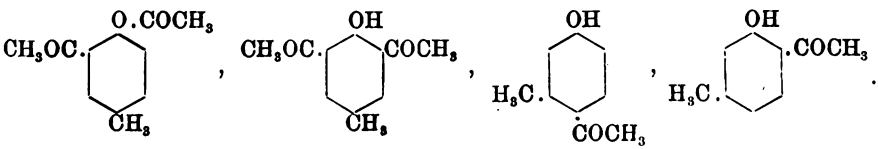
essigsäurerestes glatt mit einer dem Acetylrest nahe kommenden Geschwindigkeit vonstatten. Man erhält daher das der p-Wanderung analoge Bild für die am p-Kresol studierte.

Wanderungsgeschwindigkeit der Acyle in die o-Stellung.

$CO.CH_3$ und Homologe $> CO.CH_2.C_6H_5 > CO.C_6H_5$.

Nachdem so der Einfluß des Acyls auf die Wanderungsgeschwindigkeit studiert war, sollte durch Variation des Phenols die Wirkung der Kernsubstituenten untersucht werden. Die gefundenen Differenzen in den Wanderungsgeschwindigkeiten waren aber bei der Größe der Versuchsfehler zu gering, um sichere Schlüsse zu ziehen. So dienten die Versuche vor allem dazu, die am p-Methylphenol gemachten Feststellungen auf ihre Allgemeingültigkeit hin zu prüfen.

Während der Ersatz des p-ständigen Methyls durch Chlor oder Brom die Umlagerung nicht beeinträchtigte, machte die Einführung einer Nitrogruppe (p-Nitrophenolderivate) ebenso wie die Einführung einer Acylgruppe (p-Acetylphenol- bzw. p-Benzoylphenolderivate) eine Umlagerung unmöglich. Mit ganz ähnlicher Geschwindigkeit wie beim p-Kresol verliefen die Umlagerungen bei dem synthetisch aus m-Kresol aufgebauten *p-Äthyl-m-kresol*, beim *p-Chlor-m-kresol* und beim *o-Chlor-p-kresol*. Besonders interessant ist es, daß eine in o-Stellung beim p-Kresol stehende Acetylgruppe die Wanderung einer zweiten Acetylgruppe in den Kern nicht verhindert (III → IV):



III IV V VI

Dagegen ist es nicht möglich, die entsprechende Umlagerung beim *2-Benzoyl-4-methyl-phenolbenzoat* (III. C_6H_5CO statt $CH_3.CO$) zu bewirken. Sind p- und beide o-Stellungen besetzt, wie dies beim symmetrischen Tribromphenol der

Digitized by Google

Fall ist, so ist das Phenol zur Aufnahme von Säureresten in den Kern unfähig geworden. Eine Verdrängung eines Substituenten, wie sie im analogen Fall bei der Claisenschen Umlagerung stattfindet[1]) und wie sie auch durch v. Auwers beim 2,4,6-Trimethylphenol beobachtet wurde[2]), trat hier nicht ein. In allen Fällen, in denen die o-Wanderung vonstatten ging, wurde die Gebundenheit an höhere Temperatur sowie der Unterschied zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten aliphatischer Reste einerseits, aromatischer Reste andererseits einwandfrei bestätigt.

Wanderung des Acyls in ortho- oder para-Stellung.

Bei der Untersuchung der reinen p- und der reinen o-Wanderung wurde gefunden, daß die zum Eintritt der Reaktion notwendige Mindesttemperatur für die p-Wanderung unter 20°, für die o-Wanderung oberhalb 50° liegt. Diese verschiedene Abhängigkeit der o-Wanderung und der p-Wanderung des gleichen Restes von der Temperatur macht sich bei denjenigen Phenolen, die nach Art und Stellung der Kernsubstituenten eine Wanderung nach beiden Richtungen erlauben, in der Weise bemerkbar, daß unter milden Bedingungen die p-Wanderung, bei hohen Temperaturen die o-Wanderung in den Vordergrund tritt.

Am deutlichsten zeigt sich dies am m-Kresolacetat, das gleichzeitig zu V (nach p-) und VI (nach o-) umgelagert wird.

Das Mengenverhältnis, in dem die Isomeren entstehen, ist sehr stark von der Temperatur abhängig. Es schwankt, wie aus der Tabelle Seite 65 ersichtlich ist, zwischen 80 Proc. p-Keton zu 0 Proc. o-Keton bei 25° und 0 Proc. p-Keton zu 95 Proc. o-Keton bei 165°. Durch Wahl der Versuchsbedingungen kann man die Isomeren also in beliebigem Verhältnis entstehen lassen.

Daß die Umlagerung anderer aliphatischer Säurereste in den Kern des m-Kresols ähnlich verlief, war nach den früheren Feststellungen über das gleichartige Verhalten

[1]) A. **401**, 81, 84 (1913). [2]) A. **447**, 169 (1926).

Digitized by Google

Versuchsreihe über die Abhängigkeit der Bildung von o- und p-Derivat von der Temperatur.

Aus 10 g m-Kresolacetat wurden erhalten:

	In Nitrobenzol — durch Verbacken								
	25°	50°	65°	75°	90°	100°	120°	150°	165°
p-Keton	8,0	8,4	8,8	8,8	5,5	3,7	2,7	1	0,0
o-Keton	0,0	0,1	0,1	0,2	4,0	6,0	7,0	8,0	9,5

aller aliphatischen Säurereste schon zu erwarten. Auch für die Umlagerung des m-Kresolbenzoates wurde die Abhängigkeit von der Temperatur studiert. Bei Temperaturen unter 100° bestand das infolge der Trägheit des Benzoylrestes in rechter Ausbeute erhaltene Produkt fast ausschließlich aus dem p-Derivat, doch nahm das Verhältnis von o-Derivat zu p-Derivat mit der Temperatur rasch zu. Bei 165° läßt sich das m-Kresolbenzoat quantitativ in 6-Benzoyl-3-methylphenol umwandeln.

Mehr oder weniger ausgeprägt findet man die gleichen Verhältnisse auch bei anderen Phenolen, wobei natürlich die Art der bereits am Phenol vorhandenen Substitution auf die Wanderungsrichtung mitbestimmend wirkt. Beispielsweise wird die am Phenol (C_6H_5OH) vorhandene Neigung, den wandernden Acetylrest in o-Stellung aufzunehmen durch ein in o-Stellung stehendes Methyl (o-Kresol) verringert, durch ein in m-Stellung befindliches Methyl (m-Kresol) stark erhöht. Die bei Phenol und o-Kresol verschwindend geringe Neigung, den Benzoylrest in o-Stellung aufzunehmen, kommt überhaupt erst durch das m-ständige Methyl zum Vorschein.

Verhältnis von o- und p-Derivat beim Verbacken (120°).

	Acetylrest	Benzoylrest
Phenol	5,0 p : 4,0 o	9,5 p : — o
o-Methyl-phenol	6,5 p : 1,6 o	9,5 p : — o
m-Methyl-phenol	2,0 p : 7,3 o	7,5 p : 2,0 o

Einige am Phenol substituierten Gruppen vermögen die Wanderung des Acyls in den Kern vollständig zu unterbinden, so z. B. die Nitrogruppe (o-Nitro-phenol-

Digitized by Google

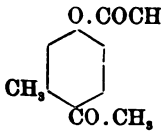
derivate) und auch bereits im Kern substituierte Acylgruppen (2-Acyl-phenolderivate). Andere üben einen sehr stark hemmenden Einfluß aus, z. B. die COOH-Gruppe, die, in m- oder p-Stellung zur OH-Gruppe stehend, eine Wanderung in den Kern verhindert, in o-Stellung stehend jedoch unter geeigneten Versuchsbedingungen zuläßt, so daß man aus dem *Acetat* der *2-Oxy-benzoesäure* zur *5-Acetyl-2-oxybenzoesäure* gelangt. Das Benzoat der Salicylsäure läßt sich nicht zum Keton umlagern. Es zeigt sich also, daß aliphatische und aromatische Reste von den Kernsubstituenten ganz verschieden beeinflußt werden, eine Tatsache, die sich auch deutlich aus der oben gegebenen Tabelle über den Einfluß einer im Kern haftenden Methylgruppe auf die Wanderungsrichtung erkennen läßt. Von den mit anderen aromatischen Resten angestellten Versuchen sei noch die Umlagerung von *Thymol-anissäureester* genannt, bei der unter Entmethylierung ausschließlich *p, p-Dioxybenzophenon* entstand.

Auch die Reste der *Halogen-benzoesäure* verhielten sich wie der Benzoylrest selbst. Der Einfluß ist demnach für alle aliphatischen Reste sehr ähnlich, ist aber deutlich verschieden von den unter sich wiederum sehr ähnlich beeinflußten aromatischen Resten.

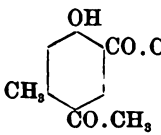
Die Möglichkeit, durch Wechsel der Reaktionstemperatur das Verhältnis von o- und p-Keton zu beeinflussen, führt bereits in das Gebiet, das den zweiten Teil der Arbeit umfaßt.

B. Wanderung der Acylgruppen innerhalb des Kernes.

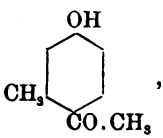
Bei dem Versuch, durch Verbacken des o-Methyl-p-oxyacetophenon-acetates (VII) zu einem Diketon (VIII) zu gelangen, wurden statt dessen die isomeren Monoketone IX und X erhalten:



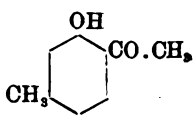
VII ,



VIII ,



IX ,



X

Digitized by Google

Die Annahme, daß sich zunächst das Diketon bildet, das dann unter den herrschenden Umständen instabil ist und durch Abgabe eines Restes in ein Monoketon übergeht, wurde durch Verbacken des *o-Methyl-p-oxy-acetophenon-benzoates* (VII, C_6H_5CO statt $CH_3.CO$) geprüft. Da auch in diesem Fall das o-Oxy-p-methylacetophenon (X) und nicht das o-Oxy-p-methyl-benzophenon (X, C_6H_5CO statt $CH_3.CO$) entstand, kam das Diketon als Zwischenprodukt nicht in Frage. Die Reaktion läßt sich also zerlegen in: 1. Wanderung des in p-Stellung stehenden Restes in die o-Stellung, 2. Verseifung des Esters. Sie bildet eine Art Parallele zu den beiden von Gattermann[1]) und von Auwers[2]) beschriebenen Fällen, in denen beim Verseifen eines Phenoläther-p-ketons statt des p-Ketons das isomere o-Keton entstand.

Die Abspaltung des am Phenolsauerstoff sitzenden Restes ist durchaus verständlich. Durch den Einfluß einer CO-Gruppe speziell in o-Stellung zur OH-Gruppe wird nämlich die bei hohen Temperaturen ohnehin erhebliche Verseifbarkeit des Esters ganz bedeutend gesteigert. Daß die Wanderung der Säuregruppe aus der p- in die o-Stellung möglich ist, wurde dadurch einwandfrei bewiesen, daß reines *p-Oxy-o-methyl-acetophenon* (IX) durch Verbacken mit Aluminiumchlorid nahezu quantitativ in das p-Methyl-o-oxy-acetophenon (X) umgelagert wurde. Nur so sind auch die Ergebnisse der im vorigen Abschnitt gegebenen Tabelle zu erklären, nach der das p-Keton bei höheren Temperaturen zugunsten des o-Ketons verschwindet. Wie die Untersuchung ergab, ist diese Umlagerung von Säureresten aus der p- in die o-Stellung auch bei den anderen aliphatischen Resten bei gleicher Reaktionstemperatur (160°) möglich. Auch das p-Benzoyl-m-methylphenol ließ sich fast quantitativ in das o-Isomere überführen, zur Umlagerung des aromatischen Restes war jedoch eine höhere Temperatur erforderlich (190°). Hinsichtlich der Wanderungsgeschwindigkeit scheinen demnach für diese Wanderungen im Kern

[1]) B. 47, 3217 (1914). [2]) B. 36, 3893 (1903).

Digitized by Google

die gleichen Gesetzmäßigkeiten zu gelten, wie sie für die Wanderung vom Sauerstoff in den Kern festgestellt wurden.

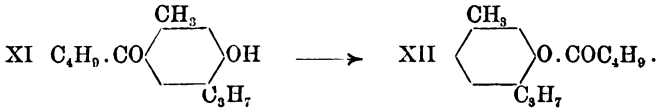
Diese beim m-Kresol recht glatt verlaufende Reaktion ist natürlich auch auf andere Phenole übertragbar, nur daß der geringen Neigung zur o-Substitution entsprechend die Umlagerungsgeschwindigkeiten sehr gering sind.

Die Versuche, aus dem o-Keton dadurch zum p-Keton zu gelangen, daß es längere Zeit den für die p-Ketonbildung aus dem Ester günstigen Bedingungen ausgesetzt wurde, verliefen gänzlich negativ.

C. Wanderung von Säureresten vom Kern zum Sauerstoff.

Da über eine Umlagerung von Oxyketonen in Phenolester bisher nichts bekannt geworden ist, sei zunächst die Auffindung der Reaktion geschildert.

Es wurden größere Mengen gut vorgereinigten *Thymylisobutylketons* (XI) im Vakuum destilliert. Das Keton ging bei 202°, 15 mm sehr rein in die Vorlage über, wo es sofort zu schneeweißen Krystallen erstarrte. Die Destillation der letzten Portion, der noch einige Gramm eines weniger reinen Thymyl-isobutyl-ketons zugefügt waren, verlief ganz anders. Es wurde ein flüssiges, in Alkalien zum größten Teil unlösliches Destillat erhalten, dessen Hauptfraktion (Siedep. 147°, 15 mm) als Thymol-isovaleriansäureester (XII) identifiziert werden konnte. Es hatte also folgende Umlagerung stattgefunden:



Da sich das reine Keton auch bei tagelangem Erhitzen auf 250° als vollkommen beständig erwies, wurde die Gegenwart eines katalytisch wirksamen Agens vermutet. In der Tat gelang es, die Umlagerung auf die Anwesenheit von Spuren von Schwefelsäure zurückzuführen, die bei dem beschriebenen Versuch offenbar von der Aufarbeitung her dem unreinen Keton angehaftet hatte. Durch

Digitized by Google

1stündiges Erhitzen von 5 g Thymylisobutylketon mit einem Tropfen Schwefelsäure auf 200° wurde das Keton restlos in Thymolisovaleriansäureester übergeführt.

Positiv verlaufene Umlagerungsversuche mit anderen Ketonen des Thymols und des Carvacrols ergaben zunächst, daß hier eine Reaktion von allgemeinerer Verbreitung vorlag.

Es erhob sich zunächst die Frage, in welcher Weise die unter gleichen Bedingungen erzielten Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Acyle voneinander abwichen. Die zur völligen Umlagerung benötigten Zeiten, die ein Maß für die Umlagerungsgeschwindigkeit abgegeben hätten, ließen sich nicht sehr genau bestimmen. Eine ständige Beobachtung des Siedepunktes, wie sie bei der Claisenschen Umlagerung zur Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit benutzt wurde, war hier infolge des eigenartigen Reaktionsverlaufes nicht anwendbar. Immerhin konnte festgestellt werden, daß sowohl aus dem Kern des Thymols wie auch des Carvacrols die Wanderung der Reste $CO.CH_3$—$CO.C_4H_9$ unter möglichst gleichartigen Umständen im Minimum in einer halben Stunde, im Maximum in einer Stunde vor sich geht. Eine Wanderung des Benzoylrestes findet unter gleichen Bedingungen weder beim Thymylphenylketon, noch beim Carvacrylphenylketon statt, sie erfordert höhere Temperatur und sehr viel längere Reaktionszeit. So findet sich also auch bei der Wanderung des Acyls aus dem Kern zum Sauerstoff eine ähnliche Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Beschaffenheit des Säurerestes, wie sie bei den unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid vor sich gehenden anderen Acylwanderungen festgestellt wurde.

Die Untersuchung über den Geltungsbereich der Reaktion hatte sich nun noch auf zweierlei zu erstrecken: 1. auf das Umlagerungsmittel, 2. auf die Konstitution des umzulagernden Oxyketons.

Von zahlreichen, auf ihre Eignung als Umlagerungsmittel untersuchten Substanzen waren neben Schwefelsäure nur noch Phosphorsäure und Camphersulfosäure wirksam.

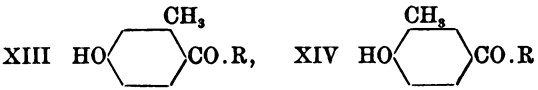
Digitized by Google

Während Phosphorsäure starke Zerstörungen zur Folge hat, ist die Camphersulfosäure der freien Schwefelsäure sogar überlegen, da sie, in Mengen von 0,05 g auf 6 g Keton angewandt, die Umlagerung ohne die geringste Zersetzung bewirkt.

Um die Frage nach den in der Konstitution begründeten Voraussetzungen für eine Wanderung der am Kern haftenden Acyle an den Phenolsauerstoff zu lösen, wurden mehr als 50 Oxyketone von verschiedenartigstem Bau mit dem Umlagerungsmittel behandelt. Wie aus der kurzen Zusammenstellung im praktischen Teil hervorgeht, wurden nur Ketone umgelagert, die folgende Eigenschaften hatten:

1. Die Ketogruppe steht in p-Stellung zur OH-Gruppe.
2. Die Ketogruppe ist einem Substituenten benachbart.

Das läßt sich folgendermaßen erklären: bei m-substituierten Phenolkernen vom Typus XIII ist der in p-Stellung



zur OH-Gruppe stehende Säurerest lange nicht so fest verankert, wie z. B. bei einem Oxyketon vom Typus XIV. Das zeigte sich ja deutlich in der so sehr verschieden großen Isomerisationsfähigkeit von o-Keton. Der Austausch einer solchen labilen Gruppe gegen Wasserstoff ist naturgemäß leichter möglich, als der Austausch einer stabil am Kern haftenden. Als stabil sind aber nicht nur die wenig zur o-Wanderung neigenden p-Ketogruppen des o-Kresols, Phenols usw. anzusehen, sondern vor allem auch die in keine andere Stellung verdrängbaren Säurereste der o-Ketone. Den Grund für die Eignung mancher Ketone zur Umlagerung in die Ester darf man also in der auflockernden Wirkung des der Ketogruppe benachbarten Substituenten erblicken.

Über den Reaktionsmechanismus der Acylwanderungen an Phenolen.

Für die in den bisherigen Mitteilungen behandelten Wanderungen von Acylen ließen sich zahlreiche gemein-

Digitized by Google

same Züge in der Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit und Wanderungsrichtung von der Beschaffenheit des Kernes und des Acyls sowie von den Temperaturbedingungen nachweisen. Das legte es nahe, auch für den Reaktionsverlauf der Acylwanderungen bei aller Verschiedenheit der Antriebskräfte Ähnlichkeit zu vermuten. Da für die Friessche Verschiebung trotz mehrfacher Erklärungsversuche noch keine befriedigende Deutung gefunden war, wurde mit um so mehr Erwartung an die Untersuchung der Acylwanderung vom Kern an den Sauerstoff gegangen. Denn für diese neugefundene „Umkehr der Friesschen Verschiebung" war bei der besonderen Einfachheit des Systems die Hoffnung vorhanden, eine Entscheidung zwischen monomolekularem und bimolekularem Reaktionsverlauf zu treffen.

Reaktionsverlauf bei der Wanderung vom Kern zum Sauerstoff.

Durch sorgfältige Aufarbeitung eines nur kurze Zeit mit dem Umlagerungsmittel erhitzten Thymylketon-Umlagerungsversuches wurden außer dem Thymolester noch zwei andere Produkte isoliert, die als Thymol und als Thymylisobutylketon-isovaleriansäureester identifiziert werden konnten. Bei kurzer Reaktionsdauer war der Gesamtvorgang folgender:

Thymylketon → Thymol + Thymolester + Thymylketonester.

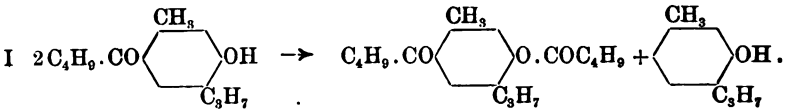
Eine Versuchsreihe zeigt eine Vermehrung des Thymolesters bei längerem Erhitzen, auf Kosten der beiden anderen Produkte.

Keton g	Temp. Grad	Zeit Min.	Thymol g	Ketonester g	Ester g
10	150	10	2,5	4,5	2,0
10	150	30	1,2	2,5	5,0
10	180	30	0,2	—	8,5

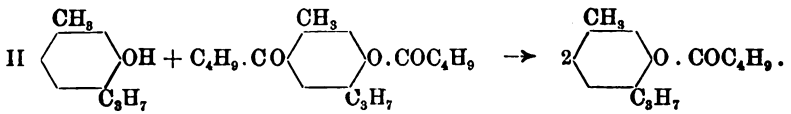
Für den Verlauf der Reaktion ergibt sich danach folgendes Bild: Die Wanderung des Säurerestes $CO.C_4H_9$ geschieht nicht durch einen direkten Platzwechsel mit dem

Digitized by Google

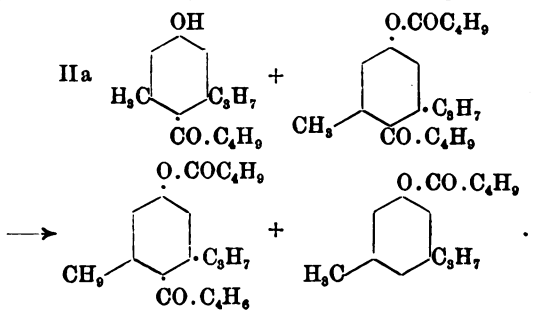
zum gleichen Molekül gehörenden Hydroxylwasserstoffatom, sondern es tritt zunächst ein Platzwechsel mit dem Hydroxylwasserstoffatom eines zweiten Ketonmoleküls ein (Phase I). Dabei entstehen Thymol und Thymylketonester:



Die gebildeten Produkte reagieren nun weiter, indem das Thymol seinen OH-Wasserstoff mit der im Kern haftenden $CO.C_4H_9$-Gruppe des Thymylisobutylketon-isovaleriansäureesters austauscht (Phase II), unter Bildung zweier Moleküle Thymolisovalerat:



Theoretisch möglich wäre noch eine weitere Reaktion. Statt mit einem Molekül Thymol zu reagieren, könnte sich ein Ketonester mit einem Ketonmolekül umsetzen. (Phase IIa.) Dabei entsteht wieder Ketonester, das angewandte Ketonisovalerat ist aber durch Verlust seiner am Kern haftenden $CO.C_4H_9$-Gruppe in Thymolester übergegangen.

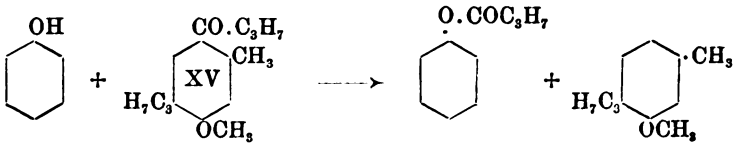


Diese Annahmen ließen sich experimentell gut bestätigen. Durch Herausnahme des in Phase I entstehenden Thymols (es wurde im Entstehungsmoment im Vakuum abdestilliert) gelang es, den Eintritt der Phase II zu verhindern. Dabei wurden die Spaltprodukte der Phase I in einer der Theorie nahekommenden Ausbeute erhalten.

Digitized by Google

Die Fähigkeit des im Kern haftenden Säurerestes, mit dem OH-Wasserstoff eines anderen Moleküls seinen Platz zu tauschen, wurde noch auf andere Art bewiesen. Es wurde nämlich die OH-Gruppe des eigenen Moleküls durch Verätherung geschützt. Durch Umlagerungsversuche am Thymyl-n-propylketonmethyläther (XV) unter den verschiedenartigsten Bedingungen wurde zunächst festgestellt, daß ein Platzwechsel zwischen der am Sauerstoff sitzenden CH_3-Gruppe und dem im Kern haftenden Säurerest nicht stattfindet.

Bei Zugabe einer äquivalenten Menge Phenol fand dagegen eine Bildung von Phenolbutyrat und freiem Thymoläther statt.



Vorstehende Reaktion dürfte übrigens für den Abbau von Ketonen von allgemeiner Bedeutung sein.

Auch Phase II ließ sich realisieren. Aus äquivalenten Mengen Thymol und Thymyl-isobutylketon-isovaleriansäureester wurde durch längeres Erhitzen bei Gegenwart des Umlagerungsmittels in guter Ausbeute Thymol-isovaleriansäureester erhalten.

Phase IIa tritt nicht sehr deutlich in die Erscheinung und ist von Phase II prinzipiell nicht verschieden. Die Wanderung der Acyle vom Kern an den Phenolsauerstoff verläuft also bestimmt bimolekular. Die *„Umkehr der Friesschen Verschiebung"* kann demnach folgendermaßen wiedergegeben werden: *2 Mol Oxyketone = Phenol + Oxyketonester = 2 Mol Phenolester.*

Reaktionsverlauf bei der Wanderung vom Sauerstoff in den Kern.

Für die Umlagerung der Phenolester in Oxyketone sind in der Literatur zwei Möglichkeiten diskutiert:

Digitized by Google

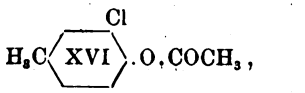
1. *Abspaltung von Säurechlorid aus dem Ester, anschließend Friedel-Craftssche Reaktion.*[1])

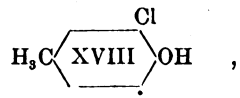
2. *Intramolekulare Umlagerung.*

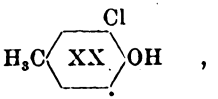
Zu 1. ist zu bemerken: Ginge der Ketonbildung notwendigerweise eine Spaltung in Phenol und Säurechlorid voraus, so müßte es gelingen, beim Durchleiten von Wasserstoff dem Reaktionsgemisch wenigstens einen Teil des leicht flüchtigen Säurechlorides zu entziehen. Das ist aber, selbst wenn man in einem angemessenen Vakuum arbeitet, nicht der Fall. Skraup glaubt irrtümlicherweise, die Säurechloridabspaltung dadurch bewiesen zu haben, daß sich nach Zusatz von m-Chlorbenzoylchlorid zum Reaktionsgemisch (m-Kresolacetat + Zinkchlorid) 30 Proc. d. Th. Acetylchlorid entwickelt. Er hat die Tatsache außer Betracht gelassen, daß man z. B. aus Phenolacetat durch Erhitzen mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Spuren Zinkchlorid unter Entwicklung von Acetylchlorid quantitativ zum Phenolbenzoat kommt. Daß das von m-Chlorbenzoylchlorid sich ableitende Keton statt in einer dem Acetylchlorid äquivalenten, in einer nur zur Rastschen Mikromolekulargewichtsbestimmung ausreichenden Menge erhalten wurde, ist der beste Gegenbeweis gegen seine Theorie.

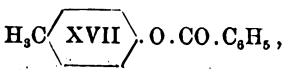
Gegen die zweite, durch von Auwers nur mit Vorbehalt vertretene Annahme spricht folgendes:

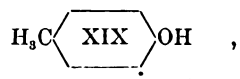
Beim gemeinsamen Verbacken von *o-Chlor-p-kresolacetat* (XVI) und *p-Kresolbenzoat* (XVII) waren für den Fall einer intramolekularen Umlagerung ausschließlich das *2-Oxy-3-chlor-5-methyl-acetophenon* (XVIII) und das *2-Oxy-5-methylbenzophenon* (XIX) zu erwarten. Tatsächlich wurden aber außer

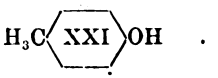












[1]) Skraup, B. 57, 2033 (1924).

Digitized by Google

3 und 4 noch das *2-Oxy-3-chlor-5-methyl-benzophenon* (XX) und das *2-Oxy-5-methyl-acetophenon* (XXI) erhalten.

Der Einwurf, es könnte eine vorherige Umesterung eingetreten sein, wurde auf verschiedenem Wege experimentell geprüft und erwies sich als hinfällig. Das Ergebnis dieses Versuches zeigt also, daß eine intramolekulare Umlagerung zweifellos nicht vorliegt.

So muß für den Reaktionsverlauf der Wanderung der Acyle vom Sauerstoff in den Kern eine Reaktion zwischen 2 Molekülen Ester angenommen werden. Der Phenolester der Säure würde hierbei die Stelle des Säurechlorides oder noch plausibler die Stelle des ja gleichfalls für die Friedel-Craftssche Synthese anwendbaren Säureanhydrides einnehmen. Dafür, daß ein am Phenolsauerstoff sitzendes Acyl zur Kernsubstitution mindestens so geeignet ist, wie ein am Chlor haftendes, spricht auch die Tatsache, daß man durch Behandlung von *Phenolacetat* mit *Chlor-acetylchlorid* und Aluminiumchlorid zum *p-Oxyacetophenonchloracetat* gelangt ist. Zur Stützung dieser Anschauung kann noch folgender Versuch dienen: p-Kresolacetat wurde in Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid versetzt. Nach 24 Stunden wurden nur Spuren *2-Oxy-5-methyl-acetophenon* erhalten, im übrigen das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Ein gleichartiger Versuch unter Zusatz eines Äquivalentes *Thymol* ergab bereits nach 8 Stunden 60 Proc. *Thymylmethylketon*, neben *Thymol* und freiem *Kresol*.

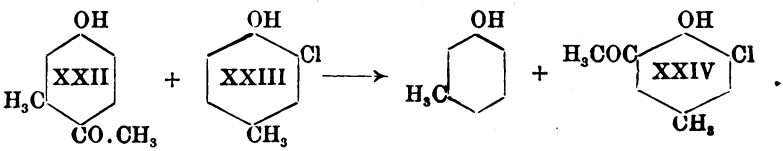
Auch die Friessche Verschiebung stellt also eine bimolekulare Reaktion dar, bei der das am Sauerstoff sitzende Acyl mit dem Kernwasserstoff des anderen Moleküls den Platz tauscht.

Reaktionsverlauf bei der Wanderung im Kern.

Zur Untersuchung der Reaktionsweise bei der Isomerisation der p-Ketone in o-Ketone konnte ein Versuch, zwei verschiedene Phenole mit verschiedenen Säureestern in der p-Stellung zur OH-Gruppe gemeinsam zu verbacken, nicht herangezogen werden. Die neben m-Kresol in Betracht kommenden Phenole (Phenol, o-Kresol usw.) haben im Ver-

Digitized by Google

hältnis zu ersterem eine sehr viel geringere Neigung, ihre in p-Stellung stehenden Ketoreste umzulagern, so daß ein einwandfreies Ergebnis aus diesem Versuch nicht zu erwarten war. Der Beweis, daß die Isomerisation nicht intramolekular, sondern als eine Reaktion zwischen 2 Molekülen verläuft, konnte folgendermaßen erbracht werden: Beim Verbacken von *2-Methyl-4-oxy-acetophenon* (XXII) mit *2-Chlor-p-kresol* (XXIII) wurde das für den Fall einer intramolekularen Umlagerung allein zu erwartende *4-Methyl-2-oxy-acetophenon* nur in einer Ausbeute von 40 Proc. erhalten. Außerdem wurden aber 60 Proc. *2-Oxy-3-chlor-5-methyl-acetophenon* (XXIV) erhalten. Es hatte also folgende Reaktion stattgefunden:



Für diese Reaktion eine intermediäre Säurechloridbildung anzunehmen, kommt nicht in Betracht. Die Spaltung des Ketons durch Aluminiumchlorid könnte nur unter Bildung einer der von Skraup in Betracht gezogenen zinkorganischen Verbindung ähnlichen aluminiumorganischen Verbindung vor sich gehen. Für eine solche liegen jedoch keinerlei Anhaltspunkte vor. Hätte sich aber Säurechlorid gebildet, so müßte bei der hohen Reaktionstemperatur (180°) ein Teil entwichen sein, was nicht beobachtet werden konnte. Der Einwand, das Säurechlorid hätte sich mit dem 2-Chlor-p-kresol verestern können, um dann die Friessche Verschiebung zu erleiden, ist nicht stichhaltig, da das Phenol bereits als Aluminiumsalz vorlag, bevor die Umlagerung begann. Vielmehr muß man auch für die Wanderung im Kern direkten Platzwechsel zwischen dem Säurerest des einen und dem Wasserstoff des anderen Moleküls annehmen.

Digitized by Google

Versuchsteil.

Allgemeines über die Umlagerung in Nitrobenzol.

Versuche zum Mechanismus der Behnschen Synthese.

Wie Rosenmund und Schultz[1]) zeigten, wird die Ausbeute der Behnschen Synthese[2]) wesentlich dadurch verbessert, daß man das Reaktionsgemisch 24 Stunden stehen läßt, statt, wie Behn angibt, sofort nach Beendigung der Salzsäureentwicklung mit Wasser zu zersetzen. Die folgende Versuchsreihe gab Aufklärung über den jeweiligen Zustand des Reaktionsgemisches nach verschiedenen Zeiten.

In eine Lösung von 5 g Thymol und 3 g Acetylchlorid in 20 g Nitrobenzol wurden 12 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Nach entsprechender Zeit wurde die Reaktion durch Eingießen in 50 ccm Eiswasser abgebrochen. Die mit Äther aufgenommene Nitrobenzolschicht wurde mit 5-proc. Kalilauge sorgfältig ausgeschüttelt und nach dem Trocknen im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion vom Siedepunkt 131°/21 mm, die durch Verseifung als *Thymolacetat* identifiziert werden konnte, wurde gewogen, desgleichen das aus den alkalischen Auszügen durch Ansäuern erhaltene *Thymylmethylketon*.

	Nach 20 Min.	50 Min.	5 Std.	24 Std.
Keton	0,3	1,5	3,1	4,8
Ester	3	3,5	1,5	—

Die Bildung des Thymylmethylketons geht also über den Ester Thymolacetat vor sich.

Allgemeine Vorschrift zur Esterumlagerung in Nitrobenzol.

Zu einer Lösung des Phenolesters in der 5fachen Menge trocknen Nitrobenzols gibt man in einigen Portionen etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge Aluminiumchlorid (1,2—1,3 Mol). Unter sehr verschieden starker Erwärmung und Bildung gelbroter bis tiefbrauner Komplexverbindungen tritt Lösung ein. Am besten läßt man das Gemisch bei Zimmertemperatur bis zum nächsten Tage stehen; will man rascher zum Ziel kommen, so erwärmt man im Paraffinbad eine Stunde auf 60°. Das nunmehr oft dunkelgrüne Gemisch gießt man langsam in kaltes Wasser und klärt die entstandene, meist hellgelb gefärbte Emulsion durch Hinzufügen von 10-proc. Salzsäure und Er-

[1]) Anm. 2 auf S. 58. [2]) D.R.P. 95901.

Digitized by Google

wärmen auf dem Wasserbade. Nach Zugabe von Äther werden die Schichten getrennt und die Äther-Nitrobenzollösung von den letzten Resten der Aluminiumsalze befreit. Isoliert wird das Oxyketon durch Ausziehen mit 7,5-proc. Kalilauge oder dadurch, daß man das Nitrobenzol bei alkalischer Reaktion mit Wasserdampf abdestilliert. Aus seiner alkalischen Lösung wird das Oxyketon mit 25-proc. Salzsäure (nicht Schwefelsäure) meistens schon sehr rein erhalten.

Die Methode eignet sich für alle Esterumlagerungen, bei denen das Acyl in die p-Stellung zur OH-Gruppe wandern soll. Die Reaktionstemperatur darf 75° auf keinen Fall überschreiten, bei empfindlichen Säureresten (wie Zimtsäure), sowie bei Phenolen mit langen Seitenketten muß die Temperatur unterhalb 20° gehalten werden.

Allgemeines über die Umlagerung durch direktes Erhitzen mit Aluminiumchlorid.

Verbacken von p-Kresolbenzoat[1] *unter Messung der bei der Reaktion abgespaltenen Salzsäure.*

Ein im Paraffinbad befindlicher Claisenkolben mit den Substanzen wurde unter Zwischenschaltung eines Röhrchens mit Glaswolle mit einer Peligotschen Röhre verbunden, deren zweite Öffnung an ein gut regulierbares schwaches Vakuum angeschlossen wurde. Die während der Reaktion entwickelte Salzsäure wurde durch einen trockenen Luftstrom in die Peligotsche Röhre gespült, wo sie mit $^n/_1$-NaOH titriert wurde.

2,12 g ($^1/_{100}$ Mol) *p-Kresolbenzoat* wurde mit wechselnden (vgl. Tab.) Mengen Aluminiumchlorid (grobgepulvert) im Kolben unter Durchleitung von Luft erwärmt. Die Reaktion begann erst bei 100° merklich, die Temperatur wurde nicht über 150° gesteigert. Die ziemlich gleichmäßige Salzsäureentwicklung kam nach 6—8 Minuten zum Stillstand. Nach Zersetzen mit verdünnter Salzsäure wurde das Produkt in Äther aufgenommen. Durch mehrmaliges Schütteln mit 5-proc. Kalilauge wurde das *2-Oxy-5-methylbenzophenon*[2] (Schmelzp. 84°) isoliert. Nach Verdampfen des getrockneten Äthers wurde eventuell vorhandener Ester zurückgewogen.

Ester	Aluminium-chlorid	Keton	Ester	$^n/_1$-HCl
2,12	3	2,0	—	10,6
2,12	1,7	2	—	10,3
2,12	1,34	1,68	0,3	8,9
2.12	0,54	0,7	1,25	3,8

[1]) v. Auwers, B. 58, 34 (1925).
[2]) Dissertation Betteridge, Heidelberg 1898.

Digitized by Google

Allgemeine Vorschrift zur Esterumlagerung durch Verbacken.

In einem geräumigen Kolben wird der Ester mit 1,2 Mol grobgepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Bei größeren Substanzmengen geschehe dies langsam, da eine durch besondere Umstände ausgelöste Reaktion infolge der Wärmeentwicklung leicht zu heftig wird. Nun wird $^1/_2$ Stunde im Paraffinbad auf 120° erhitzt, wobei sich unter kräftiger Salzsäureentwicklung eine meist goldgelbe bis rotbraune, glasige Masse bildet, die beim Abkühlen durch unzählige Sprünge undurchsichtig wird. Man zersetzt die Aluminiumverbindung durch Eis und schwache Salzsäure und klärt durch Erwärmen. Mitunter ist Aufnehmen des Reaktionsproduktes in Äther und Extrahieren mit Kalilauge oder eine Wasserdampfdestillation von Vorteil, in anderen Fällen kann man das Keton schon durch Absaugen sehr rein erhalten.

Versuche zur Wanderung der Acyle in die p-Stellung.

a) *Aliphatische Reste.*

Die Arbeitsweise bei nachfolgenden Versuchen entsprach völlig den in der allgemeinen Vorschrift für die Umlagerung in Nitrobenzol gemachten Angaben. Um platzraubende Wiederholungen zu vermeiden, werden bei den speziellen Versuchen nur die notwendigen Daten mitgeteilt.

Thymylmethylketon [1]) (II). Ausgangsmaterial: Thymolacetat, farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{21}$ = 131°. 3 g Thymolacetat, 15 g Nitrobenzol, 2,5 g Aluminiumchlorid. Reaktionszeit 24 Stunden bei 20°. Ketonausbeute 2,6 g. Farblose Krystalle aus Methanol, Schmelzp. 125°.

Thymyläthylketon [1]) Ausgangsmaterial: Thymolpropionat, farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{760}$ = 248°. 5 g Ester, 25 g Nitrobenzol, 5 g Aluminiumchlorid. Reaktionszeit 24 Stunden bei 20°. Ketonausbeute 4,5 g. Farblose Nadeln aus Methanol. Schmelzp. 112°.

Thymylpropylketon.[1]) Ausgangsmaterial: Thymolbutyrat, farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{760}$ = 265°. 5 g Ester, 25 g Nitrobenzol, 4,5 g Aluminiumchlorid. Reaktionszeit 12 Stunden bei 30°. Ausbeute 4,3 g Aus Ligroin derbe, weiße Krystalle, Schmelzp. 93—94°.

Thymylisobutylketon.[1]) Ausgangsmaterial: Thymolisovalerat, farblose Flüssigkeit, Siedep.$_9$ = 143°. 10 g Ester, 50 g Nitrobenzol, 6 g Aluminiumchlorid, 12 Stunden bei 30°. Ketonausbeute 9,2 g. Aus Benzol-Ligroin derbe Krystalle, Schmelzp. 108°, Siedep.$_{18}$ = 202°.

[1]) S. 58.

Digitized by Google

Thymylheptylketon. Ausgangsmaterial: Thymolcaprylat, farblose Flüssigkeit, Siedep.$_9$ = 186°. 5 g Ester, 20 g Nitrobenzol, 4 g Aluminiumchlorid, 16 Stunden bei 25°. Ketonausbeute 4,2 g. Aus Benzol–Ligroin feine Blättchen. Schmelzp. 81—82°, Siedep.$_9$ = 217—220°.

0,1831 g Subst.: 0,5258 g CO_2, 0,1666 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O_2$	Ber.	C 78,20	H 10,22
	Gef.	„ 78,31	„ 10,18.

Thymylbenzylketon. Ausgangsmaterial: Phenylessigsaures Thymol, farbloses Öl, Siedep.$_9$ = 188°. 5 g Ester, 20 g Nitrobenzol, 4 g Aluminiumchlorid. 24 Stunden bei 30°. Ausbeute 4,0 g. Aus Benzol–Ligroin farblose Krystalle. Unlöslich in Petroläther. Schmelzp. 105°.

0,1817 g Subst.: 0,5903 g CO_2, 0,0985 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_2$	Ber.	C 88,55	H 7,52
	Gef.	„ 88,61	„ 7,46.

Thymylstyrylketon. Ausgangsmaterial: Zimtsaures Thymol, weiße Krystalle, 5 g Ester, 30 g Nitrobenzol, 3,5 g Aluminiumchlorid. Reaktionsdauer 48 Stunden bei (unter!) 20°. Ausbeute 4 g. Aus Benzol–Ligroin Nadeln vom Schmelzp. 167°. Es ist mit dem aus Thymolmethylketon und Benzaldehyd erhältlichem *Benzalacetothymol*[1]) identisch.

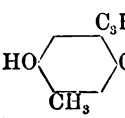
Thymyl-β-phen-äthyl-keton. Ausgangsmaterial: Hydrozimtsaures Thymol, farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{13}$ = 218°. Erhalten aus zimtsaurem Thymol durch Hydrierung mittels Bariumsulfat–Palladiumkatalysator.

3 g Ester, 20 g Nitrobenzol, 3 g Aluminiumchlorid, Reaktionszeit 48 Stunden bei 20°. Ketonausbeute 2,1 g. Aus verdünntem Äthylalkohol lange farblose Nadeln, Schmelzp. 122°.

0,2601 g Subst. 0,7487 g CO_2, 0,2392 g H_2O.

$C_{19}H_{22}O_2$	Ber.	C 78,55	H 10,42
	Gef.	„ 78,51	„ 10,29.

Carvacryl-methylketon[2])



.

Ausgangsmaterial: Carvacrolacetat, farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{750}$ = 238°. 10 g Carvacrolacetat, 45 g Nitrobenzol, 9 g Aluminiumchlorid. 24 Stunden bei 25°. Ausbeute 9 g. Aus Methanol Nadeln, Schmelzp. 120°.

[1]) Anm. 2, S. 58.

[2]) Rosenmund u. Wha, Dissert. Kiel 1926.

Digitized by Google

Carvacryl-äthylketon.[1]) Ausgangsmaterial: Carvacrolpropionat farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{760}$ = 250°. 5 g Ester, 20 g Nitrobenzol 5 g Aluminiumchlorid, 24 Stunden bei 30°. Ketonausbeute 4,3 g, Nadeln aus Methanol, Schmelzp. 110°.

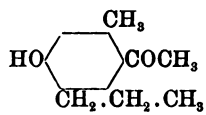
Carvacryl-propylketon.[1]) Ausgangsmaterial: Carvacrol-butyrat farblose Flüssigkeit. Siedep.$_{760}$ = 263°. 10 g Ester, 40 g Nitrobenzol, 8,5 g Aluminiumchlorid, 24 Stunden bei 25°. Ketonausbeute 8,8 g. Aus Benzol–Ligroin Krystalle, Schmelzp. 90°.

Carvacryl-isobutylketon. Ausgangsmaterial: Carvacrolisovalerat, farblose Flüssigkeit. Siedep.$_{760}$ = 271°. 5 g Carvacrolisovalerat, 30 g Nitrobenzol, 6 g Aluminiumchlorid. 12 Stunden bei 30°. Ausbeute 4,4 g. Aus Benzol-Petroläther Nadeln vom Schmelzp. 108°. Siedepunkt$_{13}$ = 201°.

0,1961 g Subst.: 0,5517 g CO_2, 0,1672 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$	Ber.	C 76,86	H 9,47
	Gef.	„ 76,73	„ 9,54.

3-Methyl-6-n-propylphenyl-methylketon,



.

Gewinnung des Ausgangsmaterials: aus 10 g 2-Oxy-4-methyl-propiophenon[2]) wurden durch Clemmensensche Reduktion 8 g 3-Methyl-6-n-propylphenol erhalten, eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt$_{16}$ = 129°. Durch Erwärmen mit Acetylchlorid wird daraus das Acetat erhalten, eine farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedep.$_{14}$ = 124°. Umlagerung: 4 g des Esters, 25 g Nitrobenzol, 4 g Aluminiumchlorid. Reaktionszeit 18 Stunden bei 20°. Ausbeute 3,3 g. Aus Benzol–Ligroin Nadeln, Schmelzp. 113°. Siedep.$_{13}$ = 194°.

0,2033 g Subst.: 0,5589 g CO_2, 0,1546 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 74,95	H 8,30
	Gef.	„ 74,98	„ 8,51.

b) *Aromatische Reste.*

Die Umlagerung aromatischer Reste in die p-Stellung des Thymols erfordert wegen der Wanderungsträgheit des Benzoylrestes höhere Temperatur, 60° dürfen jedoch nicht überschritten werden, da sonst Verharzungen eintreten.

---

[1]) Rosenmund u. Wha, Dissert. Kiel 1926.

[2]) v. Auwers, A. **439**, 174 (1924).

Digitized by Google

Thymyl-phenylketon. 3 g Thymolbenzoat[1]), 2,5 g Aluminiumchlorid, 20 g Nitrobenzol. Das Gemisch wird 5 Stunden auf 60° erwärmt. Aufarbeitung wie üblich. Ausbeute 2,1 g. Verunreinigende Benzoesäure läßt sich mit Ligroin auskochen, da das Keton hierin unlöslich ist. Aus Benzol feine Blättchen. Schmelzp. 153°.

0,2049 g Subst.: 0,6034 g CO_2, 0,1320 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$	Ber.	C 80,27	H 7,14
	Gef.	„ 80,32	„ 7,21.

Carvacryl-phenylketon.[2]) Ausgangsmaterial: Carvacrolbenzoat, dickflüssiges Öl, Siedep.$_{14}$ = 191°. 3 g Ester, 2 g Aluminiumchlorid, 20 g Nitrobenzol. 5 Stunden bei 60°. Ketonausbeute 1,8 g. Nach Auskochen mit Ligroin aus Benzol krystallisiert. Kurze farblose Blättchen. Schmelzp. 172—173°.

0,1801 g Subst.: 0,6891 g CO_2, 0,1206 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O$	Ber.	C 80,27	H 7,14
	Gef.	„ 80,21	„ 7,25.

Versuche zur relativen Wanderungsgeschwindigkeit der Säurereste in die p-Stellung.

Um ein Bild von der Wanderungsgeschwindigkeit der Reste zu erhalten, bleibt kein anderer Weg als die Ausbeutebestimmung in Reihenversuchen. Die Abhängigkeit der Wanderung von Zeit und Temperatur sei am Beispiel des *Acetyl*restes und des *Benzoyl*restes gezeigt.

In 15 g Nitrobenzol.

	3 g *Thymolacetat* + 2,5 g $AlCl_3$				3 g *Thymolbenzoat* + 2 g $AlCl_3$	
	1 Std.	5 Std.	12 Std.	24 Std.	5 Std.	24 Std.
bei 20°	1 g	1,8 g	2,5 g	2,6 g	0,12 g	0,25 g
„ 40°	2 g	2,4 g	2,7 g	2,6 g	1,1 g	1,8 g

Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß mit der Verlängerung der Kette bei aliphatischen Resten keine Änderung im Wanderungsbestreben eintritt.

Ketonausbeuten bei verschiedenen Thymolestern nach 5 Stunden.

Reaktionsgemisch: 3 g Ester, 15 g Nitrobenzol, 2—2,5 g $AlCl_3$.

	$CO.CH_3$	$CO.C_2H_5$	$CO.C_3H_7$	$CO.C_4H_9$	$CO.C_7H_{15}$
bei 20°	1,8 g	1,9 g	2,0 g	1,8 g	2,0 g
„ 40°	2,4 g	2,3 g	2,5 g	2,4 g	2,5 g

[1]) Engelhardt, C. 1869, 44.
[2]) Lustig, B. 19, 13 (1886).

Digitized by Google

	$CO.CH{=}CH.C_6H_5$	$CO.CH_2CH_2.C_6H_5$	$CO.CH_2.C_6H_5$	$CO.C_6H_5$
bei 20°	1,0 g	1,1 g	0,8 g	0,12 g
„ 40°	—	1,8 g	1,6 g	1,1 g

Versuche zur Wanderung der Acyle in die o-Stellung.

Bei den in der Literatur beschriebenen Friesschen Verschiebungen wurde in der Regel ein sehr großer Überschuß von Aluminiumchlorid und eine sehr lange Reaktionszeit angewandt. Im Zusammenhang damit blieb die erzielte Ausbeute häufig erheblich hinter der Theorie zurück. Nachfolgende Versuche, die ausnahmslos vorzügliche Ausbeuten ergaben, wurden in strenger Anlehnung an die bereits gegebene allgemeine Vorschrift zur Umlagerung durch Verbacken gemacht. Ihre Beschreibung kann daher auf die Angabe der wichtigsten Daten beschränkt werden.

a) *Aliphatische Reste.*

o-Aceto-p-kresol.[1]) 5 g p-Kresolacetat werden mit 5,5 g Aluminiumchlorid 10 Minuten bei 120° verbacken. Aufarbeitung durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure und Wasserdampfdestillation. Ausbeute 4,5 g. Aus Methanol krystallisiert, Schmelzp. 50°. Anschütz[2]) erhielt bei großem Überschuß an Aluminiumchlorid nur 50 Proc. Ausbeute.

Auf eine Beschreibung der nachgearbeiteten Darstellungen des *o-Propio-*, *o-Butyro-*, *o-Isovalerio-p-kresols* wird verzichtet.

o-Caproyl-p-kresol. Ausgangsmaterial: p-Kresol-capronat. Farblose Flüssigkeit. Siedep.$_{14}$ = 142—143°. 9 g Ester und 8 g Aluminiumchlorid wurden 10 Minuten bei 120° verbacken. Ausbeute 8 g. Gelbliches Öl, Siedep.$_{15}$ = 163°.

0,1868 g Subst.: 0,5188 g CO_2, 0,1454 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber.	C 75,68	H 8,80
	Gef.	„ 75,74	„ 8,71.

p-Kresyl-hexyl-keton. Ausgangsmaterial: önanthsaures p-Kresol. Farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{17}$ = 168°. 7 g Ester, 6 g Aluminiumchlorid. 10 Minuten bei 120°. Reinigung durch Wasserdampf, gelbliches Öl, Ausbeute 6 g. Siedep.$_{10}$ = 168°.

0,2219 g Subst.: 0,6360 g CO_2; 0,1826 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$	Ber.	C 76,31	H 9,15
	Gef.	„ 76,39	„ 9,21.

[1]) Fink, Dissert. Marburg 1908.

[2]) Anschütz, Dissert. Marburg.

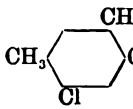
Digitized by Google

p-Kresyl-heptyl-keton. Ausgangsmaterial: p-Kresolcaprylat, farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{12}$ = 175°. 5 g Ester, 4 g Aluminiumchlorid 20 Minuten bei 100°. Die Ausbeute ist quantitativ. Schwachgelbe Krystalle aus Alkohol–Wasser, Schmelzp. 36°.

0,2189 g Subst.: 0,6165 g CO_2, 0,1839 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$	Ber.	C 76,86	H 9,47
	Gef.	„ 76,81	„ 9,40.

Auf eine Beschreibung der nachgearbeiteten Darstellungen für p-Chlorphenol- und p-Bromphenolketone wird verzichtet.

o-Aceto-p-chlor-m-kresol (XXV)  .

Ausgangsmaterial: p-Chlor-m-kresolacetat, farblose Flüssigkeit Siedep.$_{15}$ = 121°. 5 g Ester, 4,8 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 120° verbacken. Keton durch Wasserdampf gereinigt. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 71—72°, Siedep.$_{15}$ = 137°.

0,1630 g Subst.: 8,87 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_9O_2Cl$ Ber. Cl 19,2 Gef. Cl 19,3.

o-Propio-p-chlor-m-kresol (XXV, R = C_3H_5). Ausgangsmaterial: p-Chlor-m-kresolpropionat, farblose Flüssigkeit. Siedep.$_{760}$ = 250°. 5 g Ester, 3,8 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 120° verbacken. Ausbeute 4,7 g, aus Methanol-Wasser farblose Nadeln, Schmelzp. 76°.

0,1459 g Subst.: 7,37 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 17,9 Gef. Cl 17,9.

o-Butyro-p-chlor-m-kresol (XXV, R = C_3H_7). Ausgangsmaterial: p-Chlor-m-kresol-butyrat, farblose Flüssigk., Siedep.$_{760}$ = 263°. 5 g Ester. 3,5 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 120°. Ausbeute 4,6 g. Aus Methanol farblose Nadeln, Schmelzp. 61—62°.

0,1505 g Subst.: 7,09 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$ Ber. Cl 16,7 Gef. Cl 16,7.

o-Aceto-o-chlor-p-kresol (XXIV, S. 76). Ausgangsmaterial: o-Chlor-p-kresol-acetat, farblose Flüssigk., Siedep.$_{760}$ = 938°. 5 g Ester, 3,8 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 120° verbacken. Ausbeute quantitativ. Farblose Nadeln aus 80-proc. Alkohol, Schmelzp. 91°.

0,1591 g Subst.: 8,70 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_9O_2Cl$ Ber. Cl 19,2 Gef. Cl 19,4.

o-propio-o-chlor-p-kresol. Ausgangsmaterial: o-Chlor-p-kresol-propionat, farblose Flüssigk., Siedep.$_{760}$ = 248°. 5 g Ester, 3,8 g $AlCl_3$, 10 Minuten bei 120°. Ketonausbeute quantitativ. Aus Petroläther farblose Nadeln, Schmelzp. 115°.

Digitized by Google

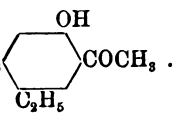
0,1255 g Subst.: 6,30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 17,9 Gef. Cl 17,8.

o-Butyro-o-chlor-p-kresol. Ausgangsmaterial: o-Chlor-p-kresolbutyrat, farblose Flüssigk., Siedep.$_{760}$ = 260°. 5 g Ester, 3,5 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 120° verbacken. Ausbeute quantitativ. Nadeln vom Schmelzp. 62°.

0,1941 g Subst.: 9,09 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$ Ber. Cl 16,7 Gef. Cl 16,6.

p-Äthyl-m-methyl-phenyl-methylketon,  .

Ausgangsmaterial: Aus *p-Aceto-m-kresol* wurden durch Clemmensensche Reduktion des *p-Äthyl-m-kresol* erhalten, eine farblose, in Alkalien lösliche Flüssigkeit vom Siedep.$_{15}$ = 122°. Mit Acetylchlorid entsteht das *p-Äthyl-m-kresol-acetat* als farblose, geruchlose Flüssigkeit vom Siedep.$_{15}$ = 124°.

Umlagerung: 4 g p-Methyl-m-kresol-acetat und 4,5 g Aluminiumchlorid werden 10 Minuten bei 120° verbacken. Ketonausbeute quantitativ. Aus Petroläther schwach gelbe Krystalle, Schmelzp. 96—97°. Siedep.$_{15}$ = 142—143°.

0,1565 g Subst.: 0,4258 g CO_2, 0,1033 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,11 H 7,92
Gef. „ 74,21 „ 7,86.

o,o-Diacetyl-p-kresol[1]) (IV, S. 63). 5 g des von Fries[2]) beschriebenen o-Acetyl-p-kresolacetates wird mit 5 g Aluminiumchlorid 10 Minuten vorsichtig bei 100—120° verbacken. Das ölige Rohprodukt wurde im Vakuum fraktioniert. Auf etwas o-Aceto-p-kresol folgten 3,8 g o,o-Diaceto-p-kresol, das auf anderem Wege bereits von Auwers erhalten wurde. Aus Ligroin krystallisiert, Schmelzp. 83°. Siedep.$_{18}$ = 194°.

Der ganz analoge Versuch am o-Benzoyl-p-kresol-benzoat mißlang unter allen Umständen.

b) *Aromatische Reste.*

Zur Umlagerung aromatischer Reste muß die Reaktionstemperatur auf 140° erhöht werden, um eine hinreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen.

---

[1]) v. Auwers, A. **364**, 167 (1908).

[2]) Dissertation Pink, Marburg 1908.

Digitized by Google

o-Benzyl-p-kresol.[1]) 10 g p-Kresol-benzoat, 8 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 140° verbacken. Produkt mit überhitztem Wasserdampf (150°) destilliert. Die Ausbeute an dem bekannten o-Benzoyl-p-kresol ist quantitativ. Aus Aceton krystallisiert der Schmelzp. 84°.

o-[2-Chlorbenzoyl]-p-Kresol. 5 g p-Kresol-o-chlorbenzoat, 3,5 g Aluminiumchlorid 10 Minuten bei 140° im Vakuum destilliert. Aus Petroläther gelbe Krystalle, Schmelzp. 78°, Siedep.$_{15}$ = 195°.

0,1646 g Subst.: 0,0952 g AgCl.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 14,4 Gef. Cl 14,3.

o-[2-Brombenzol]-p-Kresol. 4 g p-Kresol-o-brombenzoat, 3 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 140°. Ausbeute quantitativ. Schwach gelbe, derbe Krystalle aus Petroläther, Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 76—77°.

0,1679 g Subst.: 0,1089 g AgBr.

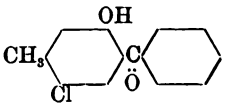
$C_{14}H_{11}O_2Br$ Ber. Br 27,5 Gef. Br 27,6.

o-[4-Brombenzoyl]-p-Kresol. Ausgangsmaterial: p-Kresol-p-brombenzoat. 3 g Ester, 2 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 140°. Ausbeute 2,7 g. Gelbliche Krystalle, Schmelzp. 79°. Siedep.$_{14}$ = 210°.

0,1897 g Subst.: 0,1226 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_2Br$ Ber. Br 27,5 Gef. Br 27,5.

2-Oxy-4-methyl-5-chlor-benzophenon

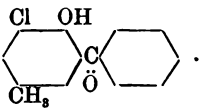


5 g Chlor-m-kresolbenzoat[2]), 3,5 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 140°. Ausbeute quantitativ. Aus Petroläther derbe, gelbe Krystalle. Aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 142°.

0,1525 g Subst.: 0,0882 g AgCl.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 14,4 Gef. Cl 14,3.

2-Oxy-3-chlor-5-methyl-benzophenon



5 g o-Chlor-p-kresolbenzoat[2]), 3,5 g Aluminiumchlorid, 10 Minuten bei 140°. Ausbeute 4,6 g. Aus Methanol kräftig gelbe Blättchen. Schmelzp. 71°.

0,1921 g Subst.: 0,1126 g AgCl.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 14,4 Gef. Cl 14,5.

---

[1]) B. 58, 34 (1925). [2]) Kalle & Co., D.R.P. 93694.

Digitized by Google

Versuche zur relativen Wanderungsgeschwindigkeit der Reste in die o-Stellung.

Umlagerung des Acetylrestes bei niederer Temperatur.

Reaktionsgemisch: 20 g Nitrobenzol, 5 g p-Kresolacetat, 5,5 g Aluminiumchlorid. Die Ausbeute an Keton betrug:

	bei 20°	40°	60°
in 5 Stunden	etwa 10 mg	0,4 g	1,2 g
in 14 Tagen	„ 0,5 g	verharzt	verharzt

Umlagerung durch Verbacken.

Reaktionsgemisch: 5 g p-Kresolacetat, 5,5 g Aluminiumchlorid. Die Ketonausbeute betrug:

	bei 30°	60°	90°	120°	160°	180°
in 10 Minuten	etwa 10 mg	0,3 g	3,0 g	4,5 g	4,6 g	4,5 g
in 60 „	„ 50 „	0,9 g	3,8 g	4,5 g	4,7 g	4,6 g

Umlagerung verschiedener Säurereste.

Reaktionsgemisch: 3 g p-Kresolester, 1,2 Mol Aluminiumchlorid und 20 g Nitrobenzol. Die Ketonausbeute betrug:

	$COCH_3$	COC_2H_5	COC_7H_{15}	$COCH_2C_6H_5$	COC_6H_5 [1])
5 Stdn. bei 20°			überall $< 1\,\%$		
2 „ „ 50°	12%	15%	15%	5%	—

Auf eine Beschreibung der mit zahlreichen Säureresten bei verschiedenen Phenolen gemachten analogen Versuche kann verzichtet werden.

Versuche zur Wanderung der Acyle in o- oder p-Stellung.

a) *Aliphatische Säurereste.*

Soll der Säurerest in p-Stellung wandern, dann wird der Ester nach der Nitrobenzolmethode bei Temperaturen unter 25° umgelagert. Soll er in o-Stellung gehen, dann wird der Ester bei möglichst hoher Temperatur verbacken. Eine Bildung des unerwünschten Isomeren läßt sich meistens nicht völlig ausschalten, doch bereitet die Trennung infolge ihrer verschiedenen Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen keine Schwierigkeit.

---

[1]) Ebenso COC_6H_4Br.

Digitized by Google

1. *Der Säurerest wird in p-Stellung gelenkt.*

p-Acetyl-m-kresol[1]) (IX, S. 66). 10 g m-Kresol-acetat, 12 g Aluminiumchlorid, 50 g Nitrobenzol. Nach 24 stündiger Reaktion bei 20° wird in bekannter Weise aufgearbeitet. Ausbeute 8—8,5 g p-Acetyl-m-kresol.

p-Acetyl-o-kresol.[2]) 10 g o-Kresol-acetat, 12 g Aluminiumchlorid, 50 g Nitrobenzol. Nach 24 Stunden bei 20° werden 8,5 g p-Acetyl-o-kresol erhalten.

p-Oxy-acetophenon.[3]) 10 g Phenolacetat, 12 g Aluminiumchlorid, 50 g Nitrobenzol werden 24 Stunden bei 20—25° gehalten. Die wechselnd gute Ausbeute an p-Acetylphenol betrug bis zu 7,5 g.

Auf eine Beschreibung der bei den gleichen Phenolen mit den Säureresten COC_2H_5 bis COC_7H_{15} angestellten analogen Versuchen kann um so eher verzichtet werden, als keinerlei Abweichungen vom Verhalten des Acetylrestes konstatiert wurden.

2. *Der Säurerest wird in o-Stellung gelenkt.*

o-Acetyl-m-kresol[4]) (VI, S. 63). 10 g m-Kresol-acetat werden mit 12 g Aluminiumchlorid versetzt und rasch in ein Bad von 120° gebracht. Die Temperatur wird 15 Minuten auf 165° gesteigert. Die Ausbeute an o-Acetyl-m-kresol, das mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde, betrug bis zu 9,5 g. Über die Mengenverhältnisse der bei verschiedenen Temperaturen vorgefundenen Isomeren vgl. S. 64.

o-Acetyl-o-kresol.[5]) Die Ausbeute an diesem Keton durch Verbacken von 10 g o-Kresol-acetat und 15 g Aluminiumchlorid konnte selbst bei Höchsttemperaturen nicht über 55 % gesteigert werden. v. Auwers u. Lechner erhielten 18 Proc., Wieners 45 Proc. Ausbeute.

Oxy-acetophenon.[6]) 10 g Phenolacetat wurden mit 13 g Aluminiumchlorid bei 165° verbacken. Die Ausbeute an o-Acetyl-phenol, das mit Wasserdampf übergetrieben und durch Destillation gereinigt wurde, betrug im besten Falle 70 Proc.

b) *Aromatische Reste.*

Eine Umlagerung in Nitrobenzol kommt für die erst bei hohen Temperaturen beweglichen aromatischen Reste nicht in Betracht. So empfiehlt es sich, zur Erzielung von

[1]) Eijkman, C. 1904, I, S. 1597.
[2]) Nencki, Stoeber, B. 30, 1778 (1897).
[3]) A. 318, 131 (1901). [4]) Eijkman, C. 1904, I, S. 1597.
[5]) v. Auwers u. Lechner, B. 58, 42 (1925).
[6]) B. 58, 41 (1925).

Digitized by Google

p-Derivaten bei möglichst niederer Temperatur zu verbacken, zur Erzielung von o-Derivaten die Temperatur möglichst zu steigern. Übrigens nehmen einige Phenole, bei denen der Acetylrest auch in die o-Stellung wandert, den Benzoylrest selbst bei sehr hohen Temperaturen nur in die p-Stellung auf.

1. *Der Säurerest geht in die p-Stellung.*

p-Oxy-benzo-phenon.[1]) 10 g Phenolbenzoat und 8 g Aluminiumchlorid werden 15 Minuten auf 140° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser zersetzt und durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geklärt. Das nach Erkalten erstarrte p-Oxy-benzophenon wird getrocknet und krystallisiert. Ausbeute quantitativ.

Vorstehende Methode zur Darstellung von p-Oxy-benzophenon ist der kürzlich durch Minajew[2]) verbesserten Döbnerschen Synthese[3]) in jeder Hinsicht bei weitem überlegen.

p-Benzoyl-o-kresol.[4]) 10 g o-Kresol-benzoat, 8 g Aluminiumchlorid 15 Minuten bei 140°. Das bekannte p-Benzoyl-o-kresol wird in quantitativer Ausbeute erhalten. Schmelzp. 172°.

p-Benzoyl-m-kresol.[5]) a) 5 g m-Kresol-benzoat, 4 g Aluminiumchlorid, 30 Minuten bei 120° verbacken. Aus dem erhaltenen Gemisch von o- und p-Ketonen wird ersteres durch überhitzten Wasserdampf (150°) entfernt. Ausbeute an p-Keton: 2 g.

b) 5 g m-Kresol-benzoat, 30 g Nitrobenzol, 5 g Aluminiumchlorid, 5 Stunden bei 60°. Die Ausbeute fast 3 g. o-Keton tritt nicht auf.

o-Benzoyl-m-kresol.[5]) 10 g m-Kresol-benzoat, 7,5 g Aluminiumchlorid, 15 Minuten bei 175°. Mit Wasserdampf von 150° destilliert. Ausbeute 9,5 g.

p-Acetyl-salicylsäure.[6]) Ein Gemisch von 10 g Acetyl-salicylsäure (Bayer), 15 g Aluminiumchlorid und 100 g Nitrobenzol wurde 4 Stdn. auf 60° erwärmt. Von der im Rohprodukt als Verunreinigung vorhandenen Salicylsäure wurde das Keton vermöge seiner geringeren Löslichkeit in Wasser getrennt. Ausbeute bis zu 6 g.

p-p-Dioxy-benzo-phenon.[7]) Aus 5 g anissaurem Phenol und 6 g Aluminiumchlorid wurden durch Verbacken bei 140° mehr als 4 g des bereits von Auwers auf andere Weise erhaltenen Ketons gewonnen.

---

[1]) Döbner, Stackmann, B. **10**, 1969 (1877).
[2]) C. 1927, I, 84. [3]) A. **210**, 256 (1881).
[4]) Heller, B. **46**, 1502 (1913).
[5]) Bartolotti, G. **30** (2), 224.
[6]) Nencki, B. **30**, 1776 (1897).
[7]) v. Auwers, B. **36**, 3899 (1903).

Digitized by Google

Versuche zur Wanderung von Acylen im Kern.

Wanderung des Acylrestes aus der p- in die o-Stellung beim Verbacken von p-Aceto-m-kresol-acetat (VII—X, S. 66).

Ausgangsmaterial: p-Aceto-m-kresol-acetat, farblose Flüssigkeit. Siedep.$_{15}$ = 163°. Aus dem Keton durch 10 Minuten langes Sieden mit Acetylchlorid. 5 g Ester wurden mit 4 g Aluminiumchlorid 30 Min. auf 130° erhitzt. Die aus der dunkel gefärbten Schmelze durch Zersetzen mit Wasser erhaltenen Produkte wurden in Äther gelöst und mit 3-proc. Kalilauge extrahiert. Beim Ansäuern fiel ein Öl, das durch Wasserdampf getrennt wurde:

1. 1,5 g mit Wasserdämpfen flüchtig, erstarrt im Eis. Schmelzpunkt 21°. Mischschmelzpunkt mit o-Aceto-m-kresol 21°.
2. 2,0 g nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp. 127°. Mischschmelzpunkt mit p-Aceto-m-kresol 127°.

Etwa 40 Proc. des p-Oxyketonderivates wurden also in das o-Oxyketon umgewandelt.

Analoger Vorgang beim p-Aceto-m-kresol-benzoat.

Ausgangsmaterial: p-Aceto-m-kresol-benzoat. Farblose Krystalle, Schmelzp. 52—53°. Durch Erhitzen des Ketons[1]) mit Benzoylchlorid. 5 g davon wurden mit 3 g Aluminiumchlorid 30 Minuten bei 130° verbacken. Die Reaktionsprodukte wurden durch Wasserdampf getrennt:

1. 3 g mit Wasserdampf flüchtig. Zum Teil in heißem Wasser löslich. Feine Blättchen. Durch Schmelzp. 121° als Benzoesäure erkannt. Rest erstarrt in Eis. Schmelzp. 21°. Mischschmelzpunkt mit o-Aceto-m-kresol 21°.
2. Nicht flüchtiger Rückstand. Schmelzp. 126°. Mischschmelzpunkt mit reinem p-Aceto-m-kresol (128°) war 127°.

Im Rückstand befanden sich ferner noch Spuren von 4-Benzoyl-m-kresol,

Isomerisation von p-Aceto-m-kresol zu o-Aceto-m-kresol (IX → X).

5 g p-Aceto-m-kresol[2]) wurden mit 6 g Aluminiumchlorid nach dem Verreiben im Mörser 30 Minuten auf 170° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch Wasserdampfdestillation o-Aceto-m-kresol in einer Ausbeute von 4,4 g isoliert..

Analoge Isomerisation wurde auch mit den homologen Fettsäureresten vorgenommen.

---

[1]) Diese Arbeit, S. 66. [2]) Vgl. S. 66.

Digitized by Google

Isomerisation von p-Benzoyl-m-kresol zu o-Benzoyl-m-kresol (analog IX —→ X).

4 g p-Benzoyl-m-kresol[1]) wurden mit 3 g Aluminiumchlorid 20 Minuten auf 180—190° erhitzt. Aus dem durch Zersetzen mit Wasser erhaltenen Gemisch wurden mit überhitztem Wasserdampf (160°) 3,7 g o-Benzoyl-m-kresol erhalten.

Umlagerung von Thymolisobutylketon in Thymolisovalerat (XI —→ XII, S. 68).

5 g mehrmals im Vakuum destilliertes Thymolisobutylketon[2]) wurden in einem Claisenkolben zum Schmelzen gebracht und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 150° wurde die Temperatur für eine halbe Stunde auf 180° gesteigert. Die durchsichtig braune, etwas nach Valeriansäure riechende Flüssigkeit wurde sofort im Vakuum fraktioniert. Auf einen kurzen Vorlauf, der etwas Thymol enthielt, folgten mehr als 4 g einer einheitlich bei 147°/15 mm siedenden, wasserklaren Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruch. Sie war in Alkalien unlöslich. Durch Verseifung mit Natriummethylat wurden als Spaltprodukte *Thymol* und *Isovaleriansäure* festgestellt. Aus dem Vorlauf wurden 0,2 g Thymol isoliert. Der Rest bestand aus Thymolester.

Aus 5 g Thymolisobutylketon wurden somit 4,5 g Thymolisovaleriansäureester[3]) erhalten.

Prüfung verschiedener Substanzen auf ihre Eignung als Umlagerungsmittel.

Arbeitsweise: 3 g Thymolisobutylketon wurden in der Kälte mit durchschnittlich 0,1 g der zu prüfenden Substanz versetzt und 2 bis 5 Stunden auf 180—250° erhitzt. Waren die Stoffe unwirksam, so erstarrte das Keton beim Abkühlen krystallinisch. Blieb eine Flüssigkeit, so wurde im Vakuum destilliert. Die Bildung von Thymolester war schon durch den Siedepunkt erkennbar, wurde aber nach der Fraktionierung durch Verseifung sichergestellt.

Unwirksam waren: Salpetersäure, Salzsäure, Arsensäure, Borsäure, Essigsäure, Phenylessigsäure, Benzoesäure, Sulfanilsäure, Naphtalinsulfosäure u. a.

Wirksam waren: Schwefelsäure und ihre Chloride, Phosphorsäure und Camphersulfosäure, die sich besonders eignet.

[1]) Vgl. S. 89. [2]) Vgl. S. 68. [3]) Vgl. S. 68.

Digitized by Google

Prüfung von Oxyketonen auf ihre Neigung zur Umlagerung in die entsprechenden Phenolester.

Arbeitsweise: Einige Gramm des Ketons wurden in einem Claisenkolben mit 0,05 g Camphersulfosäure versetzt und im Paraffinbad 1 Stunde auf 150° erhitzt. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum destilliert. Am Siedepunkt und anderen Merkmalen konnte man im allgemeinen entscheiden, ob eine Esterbildung stattgefunden hatte oder nicht. Erhaltener Ester wurde durch Ausschütteln mit Alkalien von Verunreinigungen befreit und durch nochmalige Destillation gereinigt. Seine endgültige Identifizierung erfolgte durch Verseifen oder, wo die Verseifungsprodukte nicht charakteristisch waren, durch Umlagerung des Esters in das entsprechende Keton. Es wurden untersucht:

o-Oxy-ketone.

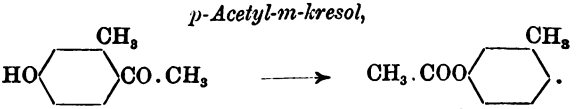
2-Oxy-phenyl-alkyl-ketone, *3-(4,5)-Methyl-2-oxy-phenyl-alkylketone*, ferner *3-Äthyl-* (oder Cl) *5-methyl-*, auch *5-Äthyl-* (oder Cl) *4-methyl-2-oxy-phenyl-alkyl-ketone* waren unter der Reaktion beständig, so daß o-Oxyketone nicht zur Umlagerung in die Ester neigen. Die Untersuchung des vielleicht der Umlagerung fähigen 6-Methyl-2-oxy-phenylmethyl-ketons steht allerdings noch aus, da seine Darstellung mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich gewesen ist.

p-Oxy-ketone.

4-Oxy-phenyl-alkyl-ketone erwiesen sich als beständig, ebenso die einfach substituierten *3-Methyl-4-oxy-phenyl-alkyl-ketone*. Dagegen werden *2-Methyl-4-oxy-phenyl-alkyl-ketone* umgelagert, ebenso *2-Methyl-5-isopropyl-4-oxy-phenyl-alkylketone* und *2-Isopropyl-5-methyl-4-oxy-phenyl-alkylketone*. Außer den Alkylketonen wurden in allen Fällen auch die rein aromatischen Ketone (Benzophenone) auf ihre Umlagerungsfähigkeit geprüft. Die Ergebnisse stimmten mit den bei den aliphatischen Ketonen gemachten Beobachtungen überein.

Beispiele für Umlagerungen aliphatischer Reste aus dem Kern an den Phenolsauerstoff.

p-Acetyl-m-kresol,



5 g p-Acetyl-m-Kresol[1]) wurden mit 0,01 g Camphersulfosäure 30 Minuten auf 150° erhitzt. Bei der Vakuumdestillation wurden ohne

[1]) S. 64.

Digitized by Google

Vorlauf fast 5 g eines flüssigen Destillates vom Siedep. 99°, 13 mm, dem Siedepunkt des m-Kresolacetates erhalten. Zur Identifizierung wurde 1 Teil durch Erwärmen mit Kalilauge verseift. Durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid wurde das bei 54° schmelzende *m-Kresolbenzoat*[1]) gewonnen.

Bei 200° ist die Umlagerung des Ketons in den Ester bereits nach 1 Minute beendet.

p-Phenacetyl-m-Kresol in m-Kresol-phenyl-acetat.

3 g des Ketons[2]) wurden mit 0,05 g Camphersulfosäure 15 Minuten auf 170° erhitzt. Die Destillation ergab ein einheitliches Produkt vom Siedep. 187°, 9 mm. Das Öl erstarrte bald. Der Schmelzpunkt (49°) stimmt mit dem des phenylessigsauren m-Kresols überein.

Umlagerung von 4-Oxy-5-isopropyl-2-methyl-phenyl-alkyl-ketonen[3]) *in die entsprechenden Thymolester* (entspr. XI—XII, S. 68).

Durch Vergleich der zur Umlagerung der homologen Thymolketone unter gleichen Bedingungen nötigen Zeit sollte eigentlich ein Bild von der Wanderungsgeschwindigkeit der Reste erhalten werden. Bei verschiedenen Präparaten eines und desselben Körpers zeigen sich jedoch erhebliche, offenbar durch geringe Verunreinigungen hervorgerufene Schwankungen, so daß Schlüsse aus der Reaktionszeit auf die Wanderungsneigung der Reste nicht streng zu ziehen sind. Bei 180° wurden bei Verwendung von 0,05 g Camphersulfosäure auf 5 g umgewandelt:

Thymyl-methyl-keton in *Thymolacetat* in 1 Stunde,
Thymyl-äthyl-keton in *Thymolpropionat* in 30 Minuten,
Thymyl-n-propyl-keton in *Thymolbutyrat* in 45 Minuten,
Thymyl-isobutyl-keton in *Thymol-isovalerat* in 30 Minuten.

Die so erhaltenen Ester wurden nach Ausschütteln mit Kalilauge nochmals im Vakuum destilliert und durch Verseifung, sowie durch Umlagerung in die entsprechenden Ketone identifiziert.

Umlagerung von p-Carvacryl-alkylketonen[4]) *in die entsprechenden Carvacrylester.*

Auch bei den Carvacrolketonen konnten aus den zur Umlagerung nötigen Zeiten Schlüsse auf die Wanderungsfähigkeit der Reste nur mit Vorsicht gezogen werden, da die bei verschiedenen Präparaten desselben Körpers festgestellten Zeiten schwanken. Durch Erhitzen auf 180° wurden bei Verwendung von 0,05 g Camphersulfosäure auf 5 g Keton umgelagert:

---

[1]) Engelhardt, C. 1896, 622.
[2]) Bleu, M. 26, 1149ff (1905). [3]) S. 69. [4]) S. 69.

Digitized by Google

Carvacryl-methyl-keton in *Carvacryl-acetat* in 30 Minuten,
Carvacryl-propyl-keton in *Carvacryl-butyrat* in 60 Minuten,

Reinigung und Identifizierung der Ester erfolgte wie bei den entsprechenden Thymolderivaten. Die Ausbeute belief sich wie dort auf mehr als 90 Proc.

p-Benzoyl-m-kresol[1]) *in m-Kresol-benzoat.*

5 g des Ketons wurden mit 0,05 g Camphersulfosäure 30 Minuten auf 150° erhitzt. Da beim Destillieren kein fester Siedepunkt erreicht wurde, wurde noch weitere 4 Stunden auf 200° erhitzt. Die Destillation ergab nun ein helles Öl, das beim Impfen mit m-Kresol-benzoat erstarrte und nach Krystallisation aus Alkohol dessen Schmelzp. 54° zeigte.

p-Thymyl-phenylketon[1]) *in Thymolbenzoat.*

Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen von 3 g des Ketons mit 0,05 g Camphersulfosäure auf 180° zeigte sich noch keinerlei Umlagerung. Auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° krystallisierte beim Abkühlen ein Teil des Ketons wieder aus. Eine vollständige Umlagerung trat auch bei sehr langer Versuchsdauer nicht ein. Wegen der hohen Siedepunkte wurde auf eine Isolierung der gebildeten Körper verzichtet. Das Produkt wurde in Äther gelöst und mit Kalilauge ausgeschüttelt. Dabei blieben 1,5 g ölige Substanz im Äther, die mit Kalilauge verseift wurde. Das feste Verseifungsprodukt hinterließ beim Auskochen mit Ligroin etwa 0,25 g helle Blättchen, die durch den Schmelzp. 153° als Thymyl-phenylketon identifiziert wurden. Aus dem Ligroin wurden 0,5 g Benzoesäure erhalten, sowie geringe Mengen Thymol. Die mit Äther aufgenommene alkaliunlösliche Substanz hatte demnach aus einem Gemisch von *Ketonbenzoat* und *Thymolbenzoat* bestanden.

Aus 3 g des Ketons wurden gebildet 1,5 g Keton, 0,3 g Ketonbenzoat, etwa 1 g Thymolbenzoat.

p-Carvacryl-phenylketon[1]) *in Carvacrolbenzoat.*

Ähnlich wie das entsprechende Thymolderivat zeigt das Carvacrolphenylketon selbst bei 200° wenig Neigung zur Umlagerung. Nach 10 stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt, wie beim Thymolphenylketon angegeben wurde, aufgearbeitet. Aus 3 g Keton wurden erhalten: 1,8 g Keton, 0,4 g Ketonbenzoat, etwa 0,5 g Carvacrolbenzoat.

Beweise für den bimolekularen Reaktionsverlauf bei der Umlagerung von Oxyketon in Phenolester.

Im Sinne der Darlegungen auf S. 69 wurden 10 g völlig reines Thymyl-isobutylketon[1]) nach Zusatz von 0,09 g

[1]) Vgl. S. 69.

Digitized by Google

Camphersulfosäure 30 Min. auf 150° erhitzt. Das durch sofortige Vakuumdestillation erhaltene Öl wurde durch sorgfältiges Fraktionieren restlos in 3 Teile von einheitlichen Siedepunkten zerlegt.

1. Fraktion, Siedep. 126°, 14 mm. 2 g helles Öl von ausgesprochenem *Thymol*geruch. Es erstarrt beim Impfen mit Thymol; Schmelzpunkt wie dieses.

2. Fraktion, Siedep. 147°, 14 mm. 4 g einer farblosen Flüssigkeit von Estergeruch. In Alkalien unlöslich. Durch Verseifung in Thymol und Isovaleriansäure, sowie durch den Siedepunkt wurde sie als *Thymolisovalerat* erkannt.

3. Fraktion, Siedep. 200°, 14 mm. 2,5 g eines hellen, sehr zähflüssigen Öles, das in Alkalien unlöslich ist. Durch Verseifung mit Natriummethylat wurde es in Thymyl-isobutylketon und Isovaleriansäure gespalten. Es lag also *isovaleriansaures Thymyl-isobutylketon* vor, was durch ein Vergleichspräparat, sowie durch die Verbrennung sichergestellt wurde.

0,3242 g Subst.: 0,8984 g CO_2, 0,2730 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_3$ Ber. C 75,47 H 9,43 Gef. C 75,60 H 9,43.

Aus 10 g des Ketons wurden also gebildet: 2 g *Thymol*, 2,5 g *Thymyl-isobutylketon-isovalerat* und 4 g *Thymol-isovalerat*.

Phase I der Reaktion (S. 72).

5 g reines Thymyl-isobutylketon wurden in einem Claisenschen Kolben in der Kälte mit dem Umlagerungsmittel versetzt. Der Kolben wurde an ein 14 mm-Vakuum angeschlossen und in ein auf 150° gehaltenes Paraffinbad gebracht. Langsam destillierte eine farblose Flüssigkeit über. Nach 30 Minuten schien die Reaktion beendet zu sein. Der Rückstand im Claisenkolben zeigte den Siedepunkt$_{14}$ = 200—202°. Er bestand aus dem *Thymyl-isobutylketon-isovaleriansäureester* (3 g), wie durch Verseifung bewiesen wurde. Das Destillat war 1,5 g *Thymol*, das durch ganz geringe Mengen Thymol-isovalerat verunreinigt war.

Phase II der Reaktion (S. 72).

Ein Gemisch von 3,2 g des Ketonesters und 1,5 g Thymol wurde, mit dem Umlagerungsmittel versetzt, 2 Std. auf 180° erhitzt. Bei der Fraktionierung im Vakuum wurde ein Vorlauf von 0,7 g aufgefangen, Siedep.$_{15}$ = 120—145°.

Digitized by Google

Dann folgten fast 4 g von einheitlichem Siedep.$_{15}$ = 147°, dem Siedepunkt des *Thymol-isovalerats.* Aus dem Vorlauf ließ sich mit Kalilauge etwas Thymol ausschütteln, zum größten Teil bestand er, wie die Verseifung bewies, auch aus Thymol-isovalerat.

Aus 3,2 g Ketonester und 1,5 g Thymol wurden also mehr als 4 g Thymol-isovalerat gebildet.

Abbau des Thymol-methyl-äther-n-propyl-ketons zu Thymol-methyläther bei Gegenwart eines Acceptors (XV, S. 73).

Das Ausgangsmaterial wurde erhalten durch Methylierung von Thymol-n-propyl-keton mittels Methylsulfat. Der Methyläther bildet prachtvolle lange Nadeln, die in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Schmelzp. 50°.

0,2133 g Subst.: 0,6007 g CO_2, 0,1918 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$	Ber. C 46,80	H 9,43
	Gef. „ 76,80	„ 9,39.

4,7 g des Ketonäthers wurden mit 1,9 g Phenol und 0,05 g Camphersulfosäure versetzt. Nach 1stündigem Erhitzen auf 180° wurde ohne Vakuum destilliert. Es wurden 2 Fraktionen erhalten: 3 g vom Siedep.$_{760}$ = 215° (Siedepunkt des Thymol-methyläthers)[1]) und 3 g vom Siedep.$_{760}$ = 225° (Siedepunkt von Phenol-n-butyrat).[2]) Der Ester wurde noch besonders charakterisiert durch Verseifung und Überführung des Verseifungsproduktes in Phenolbenzoat (Schmelzp. 69°).

Beweis für den bimolekularen Reaktionsverlauf bei der Friesschen Verschiebung.

Ein flüssiges Gemisch von 7,5 g o-Chlor-p-kresolacetat (XVI) (0,04 Mol) und 8,6 g p-Kresolbenzoat (XVII) (0,04 Mol) wurde mit 12 g Aluminiumchlorid (0,08 Mol) versetzt und 15 Minuten auf 150° erhitzt. Die durch Zersetzen mit Wasser erhaltene gelbliche Masse wurde kurze Zeit mit Wasserdampf destilliert. Fast die Hälfte der Substanz war mit Wasserdämpfen flüchtig.

[1]) Pinette, A. **243**, 47 (1888).
[2]) Beilstein, Bd. IV, 154.

Digitized by Google

Der flüchtige Anteil wurde im Vakuum fraktioniert I. Fraktion (1,5 g), Siedep.$_{14}$ = 120°, farblose Krystallmasse, Schmelzp. 50°. Mischschmelzpunkt mit *o-Acetyl-p-kresol*[1]) (XXI) 50°.

II. Fraktion (5 g), Siedep.$_{14}$ = 162°, gelbe Krystallmasse. Aus Petroläther krystallisiert, Schmelzp. 91°. Mischschmelzpunkt *o-Acetyl-o-chlor-p-kresol*[2]) (XVIII) 91°.

Der nicht flüchtige Anteil wurde im Vakuum getrennt. III. Fraktion (6 g), Siedep.$_{14}$ = 180°, gelbe Krystalle, Schmelzpunkt 84°. Durch Mischschmelzpunkt als *o-Benzoyl-p-kresol*[3]) (XIX) identifiziert.

IV. Fraktion (2,5 g), Siedep.$_{14}$ = 200°. Aus Petroläther–Ligroin feine gelbe Blättchen. Schmelzp. 71°. Mischschmelzpunkt mit reinem *o-Benzoyl-o-chlor-p-kresol*[4]) (XX) 71°.

Beweis für den bimolekularen Reaktionsverlauf bei der Isomerisation von Oxyketonen.

3 g reines *p-Acetyl-m-kresol*[5]) (XXII) wurden mit 2,5 g *o-Chlor-p-kresol* (XXIII) vereinigt. Dazu wurden 6 g sehr fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Das Gemisch wurde in ein Paraffinbad von 120° gebracht. Unter Aufblähen und Salzsäureentwicklung bildete sich eine hellgelbe, feste Masse, die bei weiterem Erhitzen auf 180°, nachdem die Salzsäureentwicklung fast beendet war, zu einer gelbroten Schmelze zusammensank. Nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 180° wurde mit Wasser zersetzt. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation in drei Teile zerlegt.

I. Fraktion (fast 2 g), zum Teil in Wasser löslich (*m-Kresol*). Der Rest besteht aus o-Chlor-p-Kresol, beide Phenole wurden durch Überführung in das Benzoat identifiziert.

II. Fraktion (1,2 g), Siedep.$_{20}$ = 131° (Siedepunkt des *o-Acetyl-m-kresols*).[6]) Erstarrt in der Kälte. Schmelzp. 21°.

---

[1]) Fink, Dissertation Marburg 1908.
[2]) S. 66. [3]) Dissertation Betteridge, Heidelberg 1898.
[4]) S. 74. [5]) S. 76.
[6]) Eijkman, C. 1904, I, 1597.

Digitized by Google

III. Fraktion (2,2 g), $Siedep._{13} = 160^0$. Erstarrt beim Impfen mit o-Acetyl-o-chlor-p-kresol (XXIV, S. 76) und kann durch den Mischschmelzp. 91° mit dem reinen Produkt (S. 84) als solches identifiziert werden.

Es wurden also gebildet: etwa 40 Proc. des theoretisch möglichen o-Acetyl-m-kresols und etwa 60 Proc. o-Acetyl-o-chlor-p-kresol.

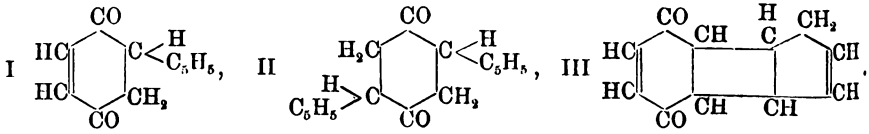
Synthesen in der hydroaromatischen Reihe;

von *Otto Diels* und *Kurt Alder.*

I. Mitteilung:
Anlagerungen von „Di-en"-kohlenwasserstoffen.

(Eingelaufen am 13. Dezember 1927.)

In einer Untersuchung über Cyclopentadienchinon berichtet W. Albrecht[1]) über die Anlagerung von Cyclopentadien an p-Chinon. Den dabei entstehenden, von ihm als „Cyclopentadienchinon" und „Di-cyclopentadienchinon" bezeichneten Verbindungen legt er die Formeln I und II bei:



Er nimmt also an, daß sich Cyclopentadien mit der *Methylengruppe* an die Doppelbindungen des Chinons anlagert und daß die Reaktionsprodukte *noch beide Doppelbindungen des Cyclopentadiens* enthalten.

H. Staudinger[2]) neigt dagegen der Ansicht zu, daß sich Chinon und Cyclopentadien zu einem *Cyclo-butan-deri-*

---

[1]) A. 348, 31 (1906). — Walter Albrecht, Über Cyclopentadienchinone. Inauguraldissertation, München 1902.

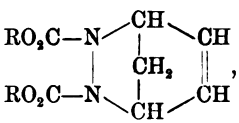
[2]) Die Ketene. Stuttgart 1912, S. 59, Anm. 2.

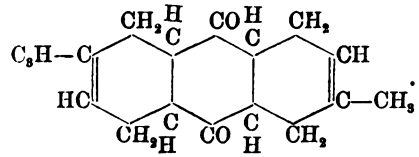
Digitized by Google

vate zusammenlagern, wie es auch bei der Polymerisation von Cyclopentadien zu Di-cyclopentadien angenommen wird. Er bevorzugt daher für das „Cyclopentadienchinon" Albrechts die Strukturformel III.

Die Ergebnisse der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen lassen keinen Zweifel darüber, daß beide Anschauungen irrig sind.

Der von O. Diels, J. H. Blom und W. Koll[1]) erbrachte *sichere Nachweis*, daß sich Cyclopentadien an die in ihrem Bau einem Halbchinon vergleichbaren Azoester unter Bildung von N,N'-Dicarboxäthyl-endomethylen-tetrahydropyridazin (IV), *also unter Einlagerung einer Methylenbrücke* addiert:

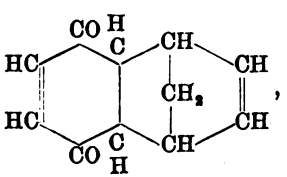
IV 

V 

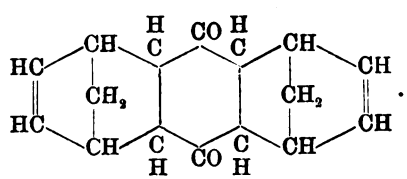
gibt ein ganz anderes Bild von der Art, wie sich Cyclopentadien anzulagern vermag.

Auch H. Euler und Josephson[2]), die sich mit der Einwirkung von Isopren auf Chinon beschäftigt und dabei die Addition von 2 Mol. Kohlenwasserstoff an 1 Mol. Chinon beobachtet haben, nehmen an, *daß diese in 1,4-Stellung vor sich geht* und formulieren daher das Reaktionsprodukt nach V.[3])

Bereits durch diese Beobachtungen wird die naheliegende, aber von W. Albrecht merkwürdigerweise nicht zur Diskussion gestellte Auffassung von „Cyclopentadienchinon" und „Di-cyclopentadienchinon" als „Endo-methylen"-verbindungen (VI und VII) in hohem Grade wahrscheinlich:



VI



VII

[1]) A. **443**, 242 (1925). [2]) B. **53**, 822 (1920).

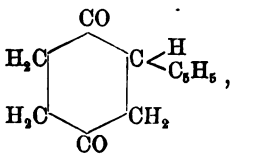
[3]) Die Autoren heben mit Recht hervor, daß die Stellung der Methylgruppen noch unbestimmt ist.

Digitized by Google

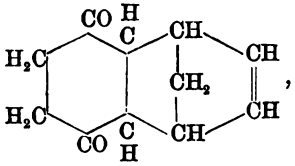
Die von uns mit den beiden Verbindungen weiter angestellten Versuche beweisen *zusammen mit anderen von uns gemachten Beobachtungen* die Richtigkeit dieser Auffassung.

„Cyclopentadienchinon" erscheint danach als Endomethylenderivat eines hydrierten α-Naphtochinons und „Di-cyclopentadienchinon" als Abkömmling eines hydrierten Anthrachinons, dem 2 Methylen-Brücken eingebaut sind.

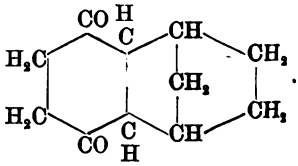
Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nimmt „Cyclopentadienchinon" 2 Atome Wasserstoff auf, wie bereits Albrecht festgestellt hat. Dem Hydrierungsprodukt legt er Formel VIII bei, während nach unserer Anschauung IX als die richtige anzusehen ist:



VIII



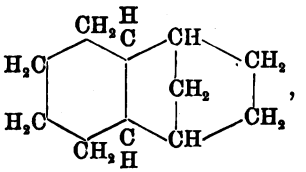
IX



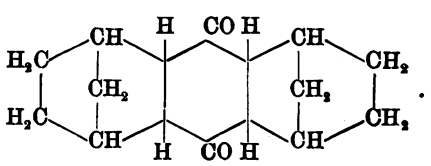
X

Bei der katalytischen Hydrierung von IX wird auch die zweite Doppelbindung aufgelöst und Endomethylen-1,4-dioxo-5,8-dekalin (X) gebildet. Durch Ersatz seiner beiden Sauerstoffatome durch Wasserstoff nach Clemmensen gelangt man zum *Endomethylen-1,4-dekalin* (XI) selbst. Wie nicht anders zu erwarten, wird bei dieser Reduktion, wohl durch Wasserabspaltung aus dem intermediär entstehenden Di-ol, nebenher auch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff gebildet.[1])

Mit der Bildung der Verbindung $C_{11}H_{18}$ (XI) hat die Reduktion des Albrechtschen „Cyclopentadienchinons" ihr Ende erreicht.



XI



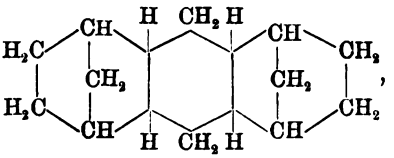
XII

[1]) Über diesen wie auch über die bei der Reduktion von VI und VII auftretenden, sauerstoffhaltigen Produkte soll später berichtet werden.

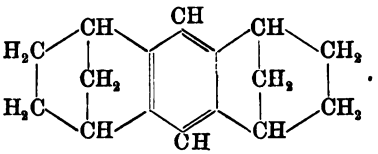
Digitized by Google

Würde es die ihm von seinem Entdecker — allerdings unter Vorbehalt — zuerteilte Formel I besitzen, so müßte seine völlige Hydrierung zu einem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{20}$ führen.

Auch das „Di-cyclopentadienchinon" Albrechts (vgl. Formeln II und VII) läßt sich nach O. Diels, J. H. Blom und W. Koll zu einer Tetra-hydro-verbindung hydrieren (XII), wobei zweifellos die beiden, nach Formel VII anzunehmenden Doppelbindungen aufgelöst werden. Die zwei Oxo-sauerstoffatome vermögen der Reduktion nach Clemmensen nicht zu widerstehen, sie werden dabei durch Wasserstoff ersetzt, und man gewinnt so das interessante *Di-endomethylen*(1,4—5,8)-*tetradeka-hydroanthracen* (XIII), dem sich durch Dehydrierung mit Selen 6 Atome Wasserstoff entziehen lassen, so daß ein Octo-hydroanthracen mit zwei eingebauten Methylenbrücken, vermutlich von der Struktur XIV, entsteht:



XIII



XIV

Alle diese Beobachtungen sind mit der Albrechtschen Anschauung nicht in Einklang zu bringen; aber sie allein haben noch keine beweisende Kraft für die Richtigkeit der von uns vertretenen Strukturformeln.

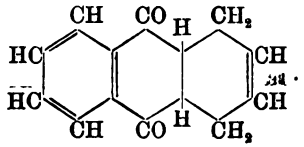
Ein einwandfreier Beweis ergibt sich dagegen aus zahlreichen anderen, von uns gemachten Beobachtungen.

Zunächst hat sich herausgestellt, *daß auch die Anlagerung von 1 Mol. Butadien an 1 Mol. α-Naphtochinon mit größter Leichtigkeit gelingt.*

Das Reaktionsprodukt (XV) läßt sich einerseits unter Aufnahme von Wasserstoff hydrieren[1]), *andererseits glatt zu Anthrachinon* oxydieren:

[1]) Über den Verlauf dieser Hydrierung und die Struktur der dabei entstehenden Produkte soll später berichtet werden.

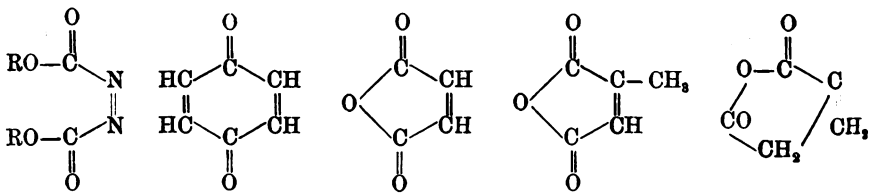
Digitized by Google

XV 

Dieses Ergebnis ist, abgesehen von seinem Wert für die Entscheidung der vorliegenden Frage, auch von praktischer Bedeutung, *denn es zeigt uns einen bequemen Weg zur Gewinnung partiell hydrierter Anthrachinone.*

Weitere Beweise ließen sich auf Grund folgender Erwägungen erbringen.

Bei der Ähnlichkeit im Verhalten der Azoester mit den Chinonen gegen Cyclopentadien und andere Kohlenwasserstoffe erschien es nicht ausgeschlossen, daß sich die letzteren auch mit den Anhydriden der *Malein-*, *Citracon-* und *Itaconsäure* zu beständigen Verbindungen vereinigen würden. Denn die formale Analogie all dieser Systeme, die man beim Zusammenstellen ihrer Formeln hervortreten sieht:



wird noch vertieft durch die Beobachtung von P. Pfeiffer und Th. Böttler[1]), die mit Recht die beim Zusammenbringen von Maleinsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phenolen und anderen Verbindungen in Lösung auftretenden Farberscheinungen auf die Bildung von chinhydronartigen Verbindungen zurückführen.

Wir haben nun festgestellt, daß in der Tat Maleinsäureanhydrid, aber auch die freie Maleinsäure, ferner Citracon- und Itaconsäure-anhydrid sich — meist schon bei gewöhnlicher Temperatur — *glatt an Cyclopentadien und Butadien, aber auch an kompliziertere Kohlenwasserstoffe* mit einem System

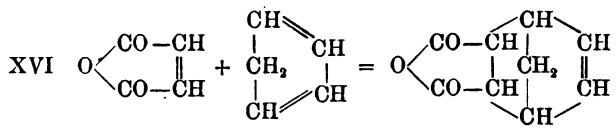
[1]) B. 51, 1819 (1919).

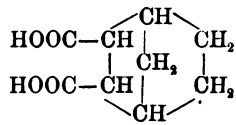
Digitized by Google

konjugierter Doppelbindungen, wie z. B. Cyclo-hexadien oder Phellandren *in derselben Weise wie Azoester und die Chinone anlagern.* Die doppelte Bindung der genannten ungesättigten Anhydride oder Säuren öffnet sich, *und es kommt in allen Fällen zu einer Angliederung der freien Valenzen in 1,4-Stellung an die betreffenden Kohlenwasserstoffe,* wobei sich die neue Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 bildet.

Die so entstehenden zahlreichen Produkte sind keineswegs „Molekülverbindungen", sondern festgefügt und stabil. Ein Teil von ihnen hat sich durch Überführung in altbekannte Stoffe identifizieren lassen.

Aus *Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien* gewinnt man so in quantitativer Ausbeute *Endomethylen-3,6-tetrahydro-Δ^1-o-phtalsäureanhydrid* (XVI):

XVI 

XVII 

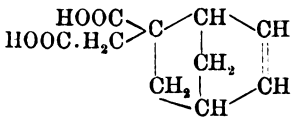
Die freie Säure, die sich beim kurzen Erwärmen des Anhydrids mit Wasser bildet, nimmt bei der katalytischen Hydrierung 2 Atome Wasserstoff auf und geht in die *cis-Endomethylen-3,6-hexahydro-o-phtalsäure* (XVII) über. In völliger Analogie mit der Baeyerschen *cis*-Hexahydro-o-phtalsäure läßt sich auch die „Endomethylensäure" mit Leichtigkeit in die entsprechende *trans*-Verbindung umlagern.

Nicht minder leicht und glatt gelingt es, die *Anhydride* der *Citracon- und Itaconsäure* (XVIII) mit *Cyclopentadien* umzusetzen, wobei analog gebaute Verbindungen entstehen.

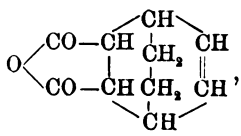
Von großem Interesse ist es weiter, daß sich auch *1,2-Dihydrobenzol* (Cyclo-hexadien) in derselben Weise mit Maleinsäure-anhydrid verbindet. Das hierbei entstehende Produkt (XIX) ist ausgezeichnet durch eine *aus zwei Gliedern bestehende Brücke* und dürfte in sterischer Be-

Digitized by Google

ziehung der Forschung Interesse bieten. Nach den Angaben von O. Aschan[1]) und E. Mohr[2]) ist das ihm zugrunde liegende System von Ringen als frei von Spannung anzusehen (XIXa).



XVIII



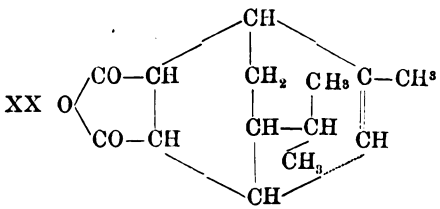
XIX

XIXa

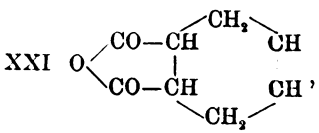
Daß auch bei komplizierterem Bau der Kohlenwasserstoffe — sofern sie nur die charakteristische Gruppe von Doppelbindungen enthalten — die unerwartete und so außerordentlich glatt verlaufende Reaktion zum Ziele führt, beweist das Verhalten von *α-Phellandren gegen Maleinsäureanhydrid.* Die beiden Stoffe reagieren bereits bei Zimmertemperatur miteinander, und auch in diesem Falle entsteht ein Reaktionsprodukt, das durch eine aus zwei Gliedern bestehende Brücke ausgezeichnet ist (XX).

Der einfachste Kohlenwasserstoff mit einem System konjugierter Doppelbindungen, *das Butadien, gibt dem Cyclopentadien und den anderen genannten Kohlenwasserstoffen an Reaktionsfähigkeit nichts nach.*

Mit *Maleinsäure-anhydrid* reagiert es unter Bildung von Tetra-hydro-Δ^4-o-phtalsäure-anhydrid (XXI):



XX



XXI

das von heißem Wasser in die freie *cis-Tetrahydro-Δ^4-o-phtalsäure* verwandelt wird. Auffälligerweise zeigt das von uns gewonnene Anhydrid eine erhebliche Differenz im

[1]) Struktur und stereochemische Studien in der Camphergruppe. Acta soc. Scient. Fennicae 21, No. 5, 123—124 (Helsingfors 1895).

[2]) J. pr. 98, 322 (1918).

Digitized by Google

Schmelzpunkt[1]) mit dem von Baeyer[2]) beschriebenen Präparate. Worauf dies beruht, vermögen wir vorläufig nicht zu sagen; wir werden uns aber bemühen, die Ursache zu ergründen. Da die von uns dargestellte Tetrahydrosäure bei der Hydrierung *glatt in die bekannte cis-Hexahydro-o-phtalsäure übergeht*, die wir als solche, ferner durch Umlagerung in die gleichfalls bekannte *trans*-Säure und durch mehrere Derivate einwandfrei identifiziert haben, so müssen wir annehmen, daß unser Anhydrid sich sicher von der *cis*-Tetrahydro-Δ^4-o-phtalsäure ableitet.

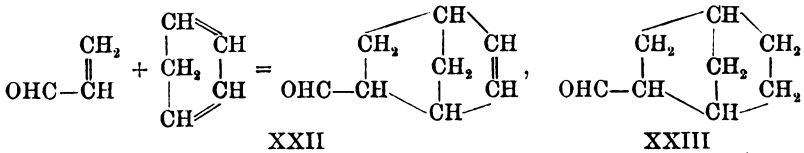
Für die weitere Umwandlung der aus den Anhydriden der Maleinsäure und der anderen genannten ungesättigten Säuren entstehenden interessanten hydroaromatischen Verbindungen bieten die beiden am Ringsystem stehenden Carboxyle ein Hindernis, dessen Beseitigung erhebliche Schwierigkeiten bieten dürfte.

Es erschien daher die experimentelle Prüfung der Frage lohnend und wichtig, *ob nach dem von uns gefundenen Prinzip auch die Bildung einbasischer Säuren oder noch zweckmäßiger Aldehyde möglich ist.*

Die nach dieser Richtung angestellten Versuche haben zu einem vollen Erfolg geführt.

Sowohl Acrylsäure wie Acrolein lassen sich auf die bequemste Weise an Cyclopentadien oder Butadien anlagern.

Aus *Acrolein* und *Cyclopentadien* entsteht in wenigen Minuten in theoretischer Ausbeute *Endomethylen-2,5-tetrahydro-Δ^3-benzaldehyd* (XXII):



XXII XXIII

der bei der Hydrierung 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und in den *Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd* (XXIII) übergeht.

---

[1]) Vgl. die Angaben im experimentellen Teil.

[2]) A. 258, 212 (1881); 269, 202 (1892).

Digitized by Google

Wird bei dieser Reaktion Cyclopentadien durch *Butadien* ersetzt, so gelangt man zunächst zum *Δ^3-Tetrahydrobenzaldehyd*[1]), dessen Semicarbazon sich leicht zu dem entsprechenden Derivate des Hexahydro-benzaldehyds hydrieren läßt. Dieser selbst kann dann durch Spaltung des Semicarbazons dargestellt werden.

Alle die im vorhergehenden mitgeteilten Beobachtungen und Ergebnisse lassen einen Zweifel darüber nicht mehr aufkommen, in welcher Weise die Anlagerung geeigneter Systeme an Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen verläuft.

Darüber hinaus werden aber die Resultate unserer Untersuchung nicht bloß bei der Erörterung mancher theoretisch interessanten Frage, wie z. B. der Spannungsverhältnisse in polycyclischen Systemen, eine Rolle spielen, sondern wahrscheinlich auch in praktischer Hinsicht größere Bedeutung erlangen. Denn es scheint uns die Möglichkeit der synthetischen Gewinnung selbst komplizierterer, mit Naturprodukten nahe verwandter oder damit identischer Stoffe, wie Terpene, Sesquiterpene, vielleicht auch Alkaloide[2]), in nahe Aussicht gerückt.

Wir behalten uns die Anwendung der von uns gefundenen Reaktionen zur Lösung derartiger Probleme ausdrücklich vor.

Auch in biologischer Hinsicht scheinen uns unsere Beobachtungen wichtig. Ist es doch durchaus wahrscheinlich, daß auch in der Natur der Aufbau der Terpene und anderer Naturstoffe in derselben Weise verläuft, wie sie von uns für eine große Reihe von Beispielen bewiesen

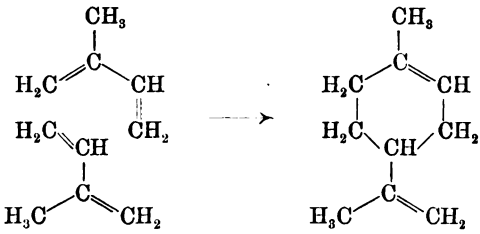
---

[1]) Dieser Aldehyd ist bereits von W. Sobecki [B. 43, 1040 (1910)] nach einem umständlichen und wenig ergiebigen Verfahren gewonnen worden.

[2]) Die hierfür nötige Grundlage bildet unsere Beobachtung, daß auch Pyrrol und N-Methyl-pyrrol mit Maleinsäureanhydrid reagieren. Die hierbei gewonnenen Resultate sollen den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden.

Digitized by Google

worden ist. Z. B. kann die von Wallach[1]) auch experimentell durchgeführte Bildung von Dipenten aus Isopren:



als einfacher Ausdruck dafür gelten.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Gewährung einer größeren Unterstützung unsern verbindlichsten Dank aus.

Auch der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft-Leverkusen sind wir zu lebhaftem Danke verpflichtet für die Förderung unserer Untersuchung durch Überlassung eines wertvollen Präparates.

Ebenso fühlen wir uns den Firmen Haarmann und Reimer (Holzminden) und Schimmel & Co (Leipzig) zu Dank verpflichtet für die Lieferung von Terpenpräparaten.

Versuche.

Endomethylen-1,4-dioxo-5,8-dekahydro-naphtalin (X).

30 g des bereits von W. Albrecht dargestellten, bei 34—35° schmelzenden Reduktionsproduktes des Mono-cyclopentadien-chinons werden in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 0,4—0,5 g kolloidalem Palladium versetzt und in der Skita-Frankschen Apparatur mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck geschüttelt, wobei die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge in etwa $^1/_2$ Stunde erfolgt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Zur Trennung vom Katalyten wird die Substanz in Äther gelöst und die Lösung vom ausgeflockten Palladium abfiltriert. Beim lang-

[1]) A. **227**, 295 (1885). — Compt. rend. **80**, 1446, **89**, 1217. — J. 1882, 405. — J. chem. soc. **45**, 410 (1884). — B. **35**, 3260 (1902).

Digitized by Google

samen Verdunsten des Athers scheidet sich das Reaktionsprodukt in prachtvoll ausgebildeten, rein weißen Krystallen ab. — Zur Analyse wurde die Substanz aus siedendem Petroläther umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

5,300 mg Subst.: 14,380 mg CO_2, 3,81 mg H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber.	C 74,2	H 7,9
	Gef.	„ 74,0	„ 8,0.

Die Verbindung, die in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen wird, schmilzt bei 56—57°. — Sie ist in Alkohol und Äther leicht, in kaltem Petroläther und Ligroin schwer löslich.

Dioxim: Werden 5 g der Dioxoverbindung, in wenig Alkohol gelöst, zu einer Lösung von 5 g salzsaurem Hydroxylamin und 10 g Natriumacetat hinzugefügt, so scheidet sich das Dioxim in wenigen Augenblicken als dichte, flockig krystallinische Masse ab. Sie wird abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 217—218° (u. Zers.).

Endomethylen-1,4-dekalin (XI).

Eine Lösung von 30 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung in 100 ccm Eisessig wird in der Kälte mit 250 g amalgamiertem Zinkstaub und 300 ccm roher, rauchender Salzsäure versetzt. Die Reaktionsmasse wird dann 4—5 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei gleich zu Beginn der Operation das Auftreten von Öltröpfchen im Kühler den Anfang der Reduktion anzeigt. Im Verlauf der Reaktion werden noch zweimal je 100 ccm Salzsäure eingetragen. Nach beendeter Reduktion wird der Kohlenwasserstoff am absteigenden Kühler abdestilliert. Die Aufarbeitung des Destillates erfolgt durch Ausäthern, Waschen der Ätherlösung mit Bicarbonat, Trocknen mit Natriumsulfat, Abdampfen des Äthers und Vakuumdestillation des Rückstandes. Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff beträgt etwa 15 g. Er stellt eine wasserklare, bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Terpengeruch vor und besitzt einen Siedepunkt von 84—85° (15 mm), 91° (22 mm)

Digitized by Google

Zur Analyse wurde die Substanz noch zweimal über Natrium unter vermindertem Druck destilliert.

5,107 mg Subst.: 16,630 mg CO_2, 5,12 mg H_2O. — 5,440 mg Subst.: 17,710 mg CO_2, 5,47 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}$	Ber. C 88,0		H 12,0
$C_{11}H_{16}$	„ „ 89,2		„ 10,8
	Gef. „ 88,86, 88,83		„ 11,22, 11,25.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,3353 g Subst.: 16,40 g Benzol, $\Delta = 0{,}700^0$.

$C_{11}H_{18}$ Ber. M 150 Gef. M 149.

Di-(endomethylen)-1,4-5,8-tetradekahydro-anthracen (XIII).

Eine Lösung von 25 g Tetrahydro-di-(cyclopentadienchinon) in 300 ccm Eisessig wird mit 300 ccm roher, rauchender Salzsäure versetzt. Man fügt dann 200 g amalgamierten Zinkstaub hinzu, kocht die Reaktionsmasse 4—5 Stunden am Rückflußkühler und setzt diese Operation nach abermaligem Zusatz von 200 ccm Salzsäure noch 2 Stunden lang fort. Nach dem Erkalten werden sowohl der nicht umgesetzte Zinkschlamm wie die saure Lösung mehrere Male mit Äther ausgezogen. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit Bicarbonat und Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther verjagt. Der dabei hinterbleibende Rückstand liefert bei der Fraktionierung im Vakuum etwa 8 g eines wasserklaren Destillates, das unter 15 mm bei 155—160° übergeht und den gesuchten Kohlenwasserstoff nahezu rein darstellt. Zur völligen Reinigung wird das Produkt noch 2—3 mal im Vakuum über Natrium destilliert.

Der so gewonnene Kohlenwasserstoff stellt ein wasserklares, dickliches Öl vor, das unter 16 mm bei 157—159° destilliert. Es hat einen charakteristischen, terpenartigen Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer, in Äther leicht löslich.

0,1241, 0,1742, 0,1849, 0,1970 g Subst.: 0,4017, 0,5686, 0,6036, 0,6419 g CO_2, 0,1174, 0,1657, 0,1736, 0,1865 g H_2O.

$C_{16}H_{24}$[1])	Ber. C 88,88	H 11,11
	Gef. „ 88,6, 89,1, 89,1, 88,9	„ 10,6, 10,7, 10,5, 10,6.

[1]) Es ist möglich, daß auch diesem Kohlenwasserstoff eine kleine Menge der ungesättigten Verbindung $C_{16}H_{22}$ beigemischt ist.

Digitized by Google

Molekulargewichtsbestimmung: 0,2209 g Subst.: 18,83 g Benzol, $\Delta = 0{,}280^0$. — 0,3242 g Subst.: 15,43 g Benzol, $\Delta = 0{,}500^0$.

$C_{16}H_{22}$ Ber. M 214 Gef. M 214, 214.

Di-(endomethylen)-1,4,5,8-octohydro-anthracen (XIV).

10 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Kohlenwasserstoffs werden mit 5 g metallischem Selen im Quarzgefäß 8—10 Stunden lang auf 360—380° erhitzt, wobei reichliche Mengen von Selenwasserstoff entwickelt werden. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse mit Äther extrahiert, die Ätherlösung vom unveränderten Selen abfiltriert und das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Öl im Vakuum fraktioniert.

Der zuerst (150—170°, 15 mm) übergehende Anteil (I) enthält noch unverändertes Ausgangsmaterial, während die höher siedende Fraktion (170—190°, II) ein schwach gefärbtes Öl von hoher Viscosität darstellt, das beim starken Abkühlen zu einer glasigen Masse erstarrt.

Aus Fraktion I scheidet sich beim Abkühlen reichlich ein weißes, krystallinisches Pulver aus, das durch Abpressen auf Ton von öligen Anteilen befreit wird. Aus Fraktion II wird beim Verreiben mit wenig Alkohol nach längerem Stehen in der Kälte ein zweiter Anteil des krystallinischen Körpers gewonnen.

Das Rohprodukt läßt sich durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen und liefert dann eine rein weiße, schön krystallisierende Substanz, die bei 157° schmilzt und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Kälte leicht löslich ist.

Zur Analyse wurde sie noch ein zweites Mal aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet.

5,069 mg Subst.: 16,980 mg CO_2, 3,96 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}$ Ber. C 91,4 H 8,6
Gef. „ 91,4 „ 8,7.

Δ^2-Tetrahydro-anthrachinon (XV).

Eine Suspension von 12 g α-Naphtochinon in 15 ccm Alkohol wird mit 4—5 g frisch dargestelltem Butadien im

Digitized by Google

Einschlußrohr 3 Stunden auf etwa 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen ist der Rohrinhalt zu einer Masse prachtvoller Krystalle erstarrt, die durch eine geringfügige Verunreinigung braun gefärbt ist. Das Rohprodukt läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol oder mittelsiedendem Ligroin unter Zusatz von etwas Tierkohle leicht reinigen und bildet dann schöne, weiße Krystalle, die bei 102—103° schmelzen.

4,417 mg Subst.: 12,835 mg CO_2, 2,38 mg H_2O. — 5,168 mg Subst.: 15,015 mg CO_2, 2,72 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2$	Ber.	C 79,24	H 5,66
	Gef.	„ 79,26, 79,27	„ 6,03, 5,88.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung schon in der Kälte reichlich, in der Wärme sehr leicht löslich. Sie entfärbt eine Lösung von Permanganat in Aceton sofort.

Oxydation von Δ^2-Tetrahydro-anthrachinon zu Anthrachinon.

Werden 0,5 g der hydrierten Verbindung, gelöst in Eisessig mit etwa der 3 fachen Menge Chromtrioxyd zum Sieden erhitzt, so tritt unter lebhaftem Aufschäumen sofort Reaktion ein. Nach beendigter Umsetzung wird die Masse in Eiswasser gegossen, wobei sich das gebildete Anthrachinon sofort abscheidet. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt es den richtigen Schmelzpunkt und wurde durch die Mischprobe und die Oxanthranolbildung nach Liebermann identifiziert.

cis-Endomethylen-3,6-Δ^4-tetrahydro-phtalsäureanhydrid (XVI).

Trägt man in eine Suspension von 1 Mol. Maleinsäureanhydrid in der 5 fachen Menge von reinem Benzol unter Kühlung allmählich 1 Mol. Cyclopentadien ein, so reagieren die Komponenten augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung. Das Maleinsäure-anhydrid geht in Lösung, und schon während des Prozesses scheidet sich das Anhydrid der neuen Säure in schneeweißen, glänzenden Krystallen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Digitized by Google

Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln nur mäßig löslich und schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin bei 164—165°. Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet.

5,189 mg Subst.: 12,590 mg CO_2, 2,35 mg H_2O.

$C_9H_8O_3$	Ber.	C 65,85	H 4,88
	Gef.	„ 66,19	„ 5,07.

cis-Endomethylen-3,6-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure.

Wird das im vorigen Abschnitt beschriebene Anhydrid kurze Zeit mit Wasser gekocht, so geht es allmählich in Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich die Säure in weißen Krystallen ab. Sie schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bei 177—179°, doch hängt die Schmelztemperatur wegen der Anhydridbildung von der Art des Erhitzens ab.

Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

4,808 mg Subst.: 10,450 mg CO_2, 2,47 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_4$	Ber.	C 59,3	H 5,5
	Gef.	„ 59,3	„ 5,7.

Permanganat in Soda und Bromwasser wirken augenblicklich auf die Säure ein.

cis-Endomethylen-3,6-hexahydrophtalsäure (XVII).

Man versetzt eine Suspension von 10 g der eben beschriebenen ungesättigten Säure so lange mit reiner Soda, bis das zunächst ausfallende saure Natriumsalz wieder in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird dann mit 0,2 g Palladiumkolloid versetzt und bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck geschüttelt. In wenigen Minuten ist die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffaufnahme beendet. Beim Ansäuern scheidet sich die neue Säure in glänzenden Krystallen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser den Schmelzp. 160—161° zeigen.

Digitized by Google

5,222 mg Subst.: 11,185 mg CO_2, 3,19 mg H_2O.

$C_9H_{12}O_4$	Ber.	C 58,70	H 6,52
	Gef.	„ 58,43	„ 6,84.

Gegen Permanganat-Soda und gegen Bromwasser ist die neue Verbindung beständig.

Anhydridbildung: Die Säure geht bei kurzer Behandlung mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid über, das bei 167 bis 168° schmilzt.

4,893 mg Subst.: 11,690 mg CO_2, 2,80 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_3$	Ber.	C 65,06	H 6,02
	Gef.	„ 65,18	„ 6,40.

Umlagerung der cis- in die trans-Säure.

Werden 3 g der *cis*-Säure mit 10 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) im Einschlußrohr 2—3 Stunden auf 180—190° erhitzt, so ist der Rohrinhalt nach dem Erkalten mit gut ausgebildeten Krystallen durchsetzt, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bei 194 bis 195° schmelzen und die *trans*-Form der Endomethylenhexahydro-phtalsäure vorstellen.

Die *trans*-Säure ist in heißem Wasser verhältnismäßig leicht, in kaltem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich.

5,174 mg Subst.: 11,150 mg CO_2, 3,10 mg H_2O.

$C_9H_{12}O_4$	Ber.	C 58,7	H 6,5
	Gef.	„ 58,8	„ 6,7.

cis-Δ^4-Tetrahydro-phtalsäure (XXI) *aus Butadien und Maleinsäureanhydrid.*

2—2,5 g Butadien, gelöst in 10 ccm reinem Benzol, werden mit 4 g Maleinsäureanhydrid im Einschlußrohr zunächst 12 Stunden sich selbst überlassen, alsdann noch 5 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Rohrinhalt aus einem schneeweißen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt und das so gewonnene Anhydrid der Tetrahydro-phtalsäure durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem, mittelsiedendem Ligroin gereinigt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Digitized by Google

4,739, 5,116 mg Subst.: 11,010, 11,870 mg CO_2, 2,36, 2,50 mg H_2O.

$C_8H_8O_3$	Ber.	C 63,2	H 5,3
	Gef.	„ 63,4, 63,3	„ 5,6, 5,5.

Die Verbindung schmilzt bei 103 - 104°. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht, in kaltem Petroläther und Ligroin schwer löslich. Wird sie mit Wasser aufgekocht, so geht sie nach kurzer Zeit in Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich die cis-Δ^4-Tetrahydro-phtalsäure als glänzend weiße Krystallmasse ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 166° schmilzt.

4,600 mg Subst.: 9,550 mg CO_2, 2,38 mg H_2O.

$C_8H_{10}O_4$	Ber.	C 56,5	H 5,9
	Gef.	„ 56,6	„ 5,8.

cis-Hexahydro-phtalsäure.

Man versetzt eine Suspension von cis-Δ^4-Tetrahydrophtalsäure so lange mit krystallisierter Soda, bis alles gelöst ist, kocht die Lösung kurz auf, versetzt mit Palladium–Bariumsulfat und schüttelt das ganze in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Reduktion verläuft glatt, wenn auch nicht übermäßig schnell. Nach mehreren Stunden ist die zur Aufhebung einer Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Der Versuch wird nun abgebrochen, die Reaktionsflüssigkeit vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Zur Zerstörung kleiner Reste nicht reduzierter Säure wird die Lösung so lange mit Permanganat versetzt, bis die rote Farbe dieses Salzes $^1/_4$ Stunde lang bestehen bleibt. Man fügt dann Bisulfitlösung bis zur völligen Entfärbung hinzu und fällt die cis-Hexahydro-phtalsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Nach 1 maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigt die Substanz den bereits von Baeyer [1]) angegebenen Schmelzpunkt von 191°.

4,967 mg Subst.: 10,170 mg CO_2, 3,13 mg H_2O.

$C_8H_{12}O_4$	Ber.	C 55,8	H 7,0
	Gef.	„ 55,8	„ 7,1.

[1]) A. 258, 215 (1890).

Digitized by Google

Brom und Permanganat-Soda gegenüber verhält sich die Säure entsprechend den Angaben von Baeyer. Zur Sicherstellung ihrer Struktur wurde sie durch mehrstündiges Erhitzen mit starker Salzsäure im Einschlußrohr auf 180° in die racem. *trans*-Hexahydro-phtalsäure umgelagert.

5,086 mg Subst.: 10,400 mg CO_2, 3,22 mg H_2O.

$C_8H_{12}O_4$	Ber.	C 55,8	H 7,0
	Gef.	„ 55,8	„ 7,1.

Die Verbindung schmilzt bei 215—221° (nach Baeyer 215—222°) und ist hierdurch, wie durch ihre Löslichkeit, Krystallform und durch ihr chemisches Verhalten als identisch mit der von Baeyer zuerst dargestellten Säure charakterisiert. Dementsprechend geht sie beim Erwärmen mit Acetylchlorid in das bei 142° (Baeyer 140°) schmelzende Anhydrid über.

4,958 mg Subst.: 11,310 mg CO_2, 2,83 mg H_2O.

$C_8H_{10}O_3$	Ber.	C 62,3	H 6,5
	Gef.	„ 62,2	„ 6,4.

Das Anhydrid wurde nach den Angaben von A. Werner und E. Conrad[1]) in die bei 94° (Werner 96°) schmelzende *Methyl-ester-säure* und in das bei 194—195° schmelzende *Monamid* (Werner 196°) übergeführt.

Addition von $\Delta^{1,3}$-Dihydro-benzol an Maleinsäure-anhydrid (XIX).

1 g $\Delta^{1,3}$-Dihydro-benzol, gelöst in 3 ccm reinem Benzol, wird mit 1,2 g Maleinsäure-anhydrid versetzt. Die Reaktion setzt nach wenigen Minuten ein und gibt sich durch deutliche Erwärmung kund. Nach einigen Stunden fällt das Additionsprodukt als glitzernde, rein weiße Krystallmasse aus der Lösung aus. Aus der Benzolmutterlauge wird beim Eindunsten des Lösungsmittels noch ein zweiter Anteil an Additionsprodukt gewonnen. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Analyse wurde das Rohprodukt durch zweimalige Umkrystallisation aus mittelsiedendem Ligroin gereinigt.

4,768 mg Subst.: 11,780 mg CO_2, 2,42 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$	Ber.	C 67,4	H 5,6
	Gef.	„ 67,4	„ 5,7.

Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt bei 147°.

[1]) B. 32, 3052 (1900).

Digitized by Google

Auffallend ist seine Beständigkeit gegen siedendes Wasser. Auch nach minutenlangem Kochen wird es wieder unverändert zurückgewonnen.

α-Phellandren und Maleinsäure-anhydrid (XX).

7 g Maleinsäure-anhydrid werden mit 10 ccm Benzol und 10 g α-Phellandren in einer festverschlossenen Flasche geschüttelt. Die Flüssigkeit, die sofort eine gelbe Färbung annimmt, erwärmt sich nach kurzer Zeit auf etwa 40—50°, und bis auf einen kleinen Rückstand von Maleinsäure geht alles in Lösung. Nach einigen Stunden wird filtriert und das Filtrat im Vakuum über Paraffin eingedunstet. Dabei hinterbleibt das Reaktionsprodukt als farblose Krystallmasse und wird am besten durch Umkrystallisieren aus siedendem Methylol gereinigt. Zur Analyse wurde die so gewonnene Substanz im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

4,949 mg Subst.: 13,025 mg CO_2, 3,54 mg H_2O. — 4,701 mg Subst.: 12,380 mg CO_2, 3,31 mg H_2O.

$C_{14}H_{18}O_3$	Ber.	C 71,80	H 7,69
	Gef.	„ 71,81, 71,85	„ 8,00, 7,88.

Die Verbindung bildet große, glasglänzende Krystalle von ungewöhnlicher Schönheit und schmilzt bei 126—127°.

Methyl-1-endomethylen-3,6-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid.

Werden 5 g Citraconsäure-anhydrid, gelöst in 5 ccm Benzol, mit 3 g Cyclopentadien versetzt, so tritt nach kurzer Zeit lebhafte Erwärmung ein. Nach mehrstündigem Stehen läßt man das Lösungsmittel in der Kälte abdunsten und erhält das Reaktionsprodukt zunächst als dickflüssiges, schwach gefärbtes Öl, das bei 2—3 tägigem Stehen im Exsiccator zu einer weißen, kompakten Krystallmasse erstarrt. Zur Analyse wurde das Produkt zweimal aus viel Petroläther umkrystallisiert. Es bildet eine weiße, körnig krystallinische Substanz vom Schmelzp. 138°.

5,037 mg Subst.: 12,500 mg CO_2, 2,74 mg H_2O. — 5,181 mg Subst.: 12,860 mg CO_2, 2,75 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$	Ber.	C 67,42	H 5,62
	Gef.	„ 67,72, 67,73	„ 6,08, 5,94.

Eine Auflösung von Kaliumpermanganat in Aceton wird von der Verbindung augenblicklich entfärbt.

Digitized by Google

Endomethylen-2,5-Δ^3-tetrahydro-benzol-1-carbon-1-essigsäure (XVIII).

Eine Suspension von 4 g Itaconsäure-anhydrid in der gleichen Menge Benzol wird mit 4—5 ccm Cyclopentadien versetzt. Unter lebhafter Erwärmung geht dabei der größte Teil des Anhydrids in Lösung. Nach dem Filtrieren von ungelösten Resten überläßt man das Reaktionsprodukt noch einige Zeit sich selbst. Beim Abdunsten des Lösungsmittels erhält man das Anhydrid der in der Überschrift genannten Säure als kompakte, farblose Krystallmasse, die zur Analyse zweimal aus siedendem Petroläther umkrystallisiert wurde.

4,520 mg Subst.: 11,220 mg CO_2, 2,35 mg H_2O. — 4,891 mg Subst.: 12,100 mg CO_2, 2,55 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$	Ber.	C 67,42	H 5,62
	Gef.	„ 67,71, 67,48	„ 5,80, 583.

Das Anhydrid bildet seidig glänzende, schneeweiße Nadeln, die bei 53—54° schmelzen. Von Permanganat in Aceton wird es sofort oxydiert.

Zur Überführung in die *freie Säure* wurde das Anhydrid so lange mit heißem Wasser auf dem siedenden Wasserbade behandelt, bis alles Öl in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen scheidet sich dann die Säure, die in kaltem Wasser nur mäßig löslich ist, krystallinisch ab. Zur Analyse wurde sie nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert.

5,180 mg Subst.: 11,660 mg CO_2, 2,95 mg H_2O. — 4,825 mg Subst.: 10,835 mg CO_2, 2,71 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$	Ber.	C 61,23	H 6,12
	Gef.	„ 61,40, 61,28	„ 6,37, 6,26.

Die Verbindung bildet weiße, gut ausgebildete Krystalle, die bei 150—151° schmelzen.

Endomethylen-2,5-Δ^3-tetrahydro-benzoesäure.

Zu 7,5 g reiner Acrylsäure, in etwa dem gleichen Volumen Äther gelöst, werden 7—8 g frisch destilliertes Cyclopentadien hinzugefügt. Die Reaktionsmasse erwärmt sich in wenigen Minuten auf etwa 50°. Man läßt zur Vervollständigung der Umsetzung noch einige Stunden stehen und fraktioniert den nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibenden, öligen Rückstand im Vakuum. Beim Erhitzen

Digitized by Google

färbt sich der Kolbeninhalt vorübergehend grün, und auch die zuerst übergehenden Anteile sind gefärbt. Die Hauptmenge des Destillats (12—13 g) geht unter 22 mm konstant bei 132—134° über.

Die neue Säure bildet ein farbloses Öl von unangenehmem, in größerer Verdünnung an die höheren Fettsäuren erinnernden Geruch, das beim Stehen im Eisschrank zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt, die bereits bei Handwärme schmilzt. Ihre Lösung in Soda reduziert Permanganat augenblicklich.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals im Vakuum fraktioniert.

0,2516 g Subst.: 0,6381 g CO_2, 0,1615 g H_2O.

$C_8H_{10}O_2$	Ber. C 69,57	H 7,25
	Gef. „ 69,19	„ 7,18.

Endomethylen-2,5-hexahydro-benzoesäure.

Eine Suspension von 7 g Endomethylen-2,5-Δ^3-tetrahydrobenzoesäure in wenig Wasser wird durch Zusatz von Soda in Lösung gebracht. Nach beendeter Kohlendioxydentwicklung wird mit 0,1 g Palladiumkolloid versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre bei normalem Druck geschüttelt, wobei in etwa 1 Stunde die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen wird. Nach beendigter Reduktion wird die Hauptmenge des Wassers im Vakuum bei 60—70° abgedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und die ölig ausfallende Säure mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung hinterläßt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Lösungsmittels die neue Säure als farbloses Öl, das unter 13 mm bei 125—127° übergeht und in der Vorlage zu einer rein weißen, kompakten Krystallmasse erstarrt. Die neue Säure ist in festem Zustande nahezu geruchlos und schwer löslich in kaltem Wasser. Aus siedendem Acetonitril läßt sie sich in prachtvoll ausgebildeten, massiven Krystallen gewinnen, die bei 62—63° schmelzen.

4,880 mg Subst.: 12,275 mg CO_2, 3,86 mg H_2O. — 5,018 mg Subst.: 12,600 mg CO_2, 3,93 mg H_2O.

Digitized by Google

$C_8H_{12}O_2$	Ber. C 68,57		H 8,57
	Gef. „ 68,64, 68,52		„ 8,85, 8,77.

Gegen Sodapermanganat ist die Säure in der Kälte beständig.

Endomethylen-2,5-tetrahydro-benzaldehyd (XXII).

Werden 10 g Acrolein, gelöst in 15 ccm Äther, mit 14 g Cyclopentadien vermischt, so setzt die Reaktion nach wenigen Augenblicken ein und gibt sich durch lebhafte Erwärmung kund. Nach mehrstündigem Stehen im gut verschlossenen Gefäße wird der Äther abdestilliert und der Rückstand, ein schwach gefärbtes Öl, im Vakuum im Kohlendioxydstrome fraktioniert. Dabei geht nach einem geringen Vorlauf die Hauptmenge konstant bei 70—72° unter 20 mm Druck über. — Die Ausbeute beträgt 90—95 Proc. d. Th.

Der neue Aldehyd bildet ein farbloses, lichtbrechendes Öl von äußerst anhaftendem, charakteristischem, an Valeraldehyd erinnernden Geruch.

Er reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte; fuchsinschweflige Säure wird nur schwach gerötet, während Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht angegriffen wird.

Die konz. Ätherlösung des Aldehyds gibt mit Bisulfitlauge in wenigen Augenblicken eine schneeweiße Bisulfitverbindung, aus der sich der Aldehyd beim Schütteln mit einer warmen Sodalösung wieder regenerieren läßt.

Zur Analyse wurde die Substanz auf diesem Wege gereinigt.

5,542 mg Subst.: 15,880 mg CO_2, 4,16 mg H_2O.

$C_8H_{10}O$	Ber. C 78,69		H 8,20
	Gef. „ 78,17		„ 8,40.

Semicarbazon. Werden 2 g Aldehyd in Alkohol mit einer Lösung von 2—2,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,1 g Soda in wenig Wasser versetzt, so krystallisiert das Semicarbazon sofort in rein weißen Krystallen aus. Es schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol bei 162°.

2,340 mg Subst.: 0,464 ccm N (18°, 757 mm).

$C_8H_{13}ON_3$	Ber. N 23,5	Gef. N 23,2.

Kondensationsprodukt mit Cyclohexanon. Eine Lösung von 2,5 g Aldehyd (2 Mol.) und 1 g Cyclohexanon (1 Mol.) in 3—4 ccm Alkohol wird mit einigen Tropfen 30-proc. Natronlauge versetzt. Unter leb-

Digitized by Google

hafter Erwärmung setzt die Reaktion ein, und nach mehrstündigem Stehen ist die Reaktionsmasse zu einem Brei von Krystallen erstarrt, die nach dem Abpressen aus Ton aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 105° schmelzen.

Die Substanz ist blaßgelb gefärbt und fällt durch ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen auf.

4,879 mg Subst.: 15,370 mg CO_2, 3,84 mg H_2O. — 5,190 mg Subst.: 16,370 mg CO_2, 4,04 mg H_2O.

$C_{22}H_{20}O$	Ber. C 86,27	H 8,50
	Gef. „ 85,96, 86,06	„ 8,81, 8,71.

Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd.

14—15 g Endomethylen-2,5-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd, in etwa 20 ccm Alkohol gelöst, werden mit 0,2 g Palladiumkolloid in wenig Wasser versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlichem Druck geschüttelt. Obwohl der Katalyt in Kürze ausflockt, verläuft die Reduktion sehr glatt, und in etwa 2 Stunden ist die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vakuum im Kohlendioxydstrom bei etwa 30—35° wird das Hydrierungsprodukt in Äther aufgenommen, vom ausgeflockten Katalysator abfiltriert und mit Chlorcalcium getrocknet. — Der nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand geht bei der Destillation im Vakuum im Kohlendioxydstrom nahezu vollständig bei 75—76° (25 mm) über. Das Destillat erstarrt in der durch kaltes Wasser gekühlten Vorlage zu einer Masse von durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystallen, die schon bei geringer Erwärmung wieder schmelzen. — Zur Analyse wurde die Substanz nochmals im Vakuum fraktioniert.

4,429 mg Subst.: 15,410 mg CO_2, 4,68 mg H_2O.

$C_8H_{12}O$	Ber. C 77,42	H 9,68
	Gef. „ 77,43	„ 9,66.

Der Aldehyd ist durch einen höchst charakteristischen, anhaftenden, an Amylalkohol erinnernden Geruch ausgezeichnet, der zugleich die den Campherabkömmlingen eigentümliche, erfrischende Nuance besitzt.

Der neue Aldehyd bildet wie der Tetra-hydro-aldehyd leicht ein

Digitized by Google

Semicarbazon, das bei 141—142° schmilzt und beim Umkrystallisieren aus konz. Lösungen leicht ölig ausfällt.

2,017 mg Subst.: 0,398 mg N (19°, 757 mm).

$C_9H_{15}ON_3$ Ber. N 23,2 Gef. 23,0.

Das leicht zu gewinnende Kondensationsprodukt mit *Cyclohexanon* schmilzt bei 101—102°.

4,720 mg Subst.: 14,735 mg CO_2, 4,20 mg H_2O. — 4,833 mg Subst.: 15,070 mg CO_2, 4,29 mg H_2O.

$C_{22}H_{30}O$ Ber. C 85,16 H 9,68
Gef. „ 85,15, 85,06 „ 9,96, 9,03.

Δ^3-Tetrahydro- und Hexahydro-benzaldehyd.

3—4 g frisch in einem Einschlußrohr destilliertes Butadien werden mit der gleichen Menge Acrolein versetzt und im Einschmelzrohr 1 Stunde lang[1]) auf etwa 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt, ein schwach gefärbtes, dickliches Öl, der Destillation im Vakuum im Kohlendioxydstrom unterworfen. Nach einem kleinen Vorlauf, der zum größten Teil aus unverändertem Acrolein besteht[2]), geht die Hauptmenge unter 13 mm bei 51—52° als farbloses, lichtbrechendes Öl über. Der im Kolben verbleibende Rückstand bildet eine glasig-schaumige Masse, die offenbar das Polymere des Aldehyds darstellt. Zur Analyse wurde der Aldehyd nochmals im Vakuum destilliert.

5,268 mg Subst.: 14,670 mg CO_2, 4,32 mg H_2O. — 4,838 mg Subst: 13,430 mg CO_2, 3,98 mg H_2O.

$C_7H_{10}O$ Ber. C 76,36 H 9,09
Gef. „ 75,96, 75,75 „ 9,18, 9,21.

Der Aldehyd bildet ein farbloses Öl von äußerst charakteristischem, an Isovaler- und Benzaldehyd erinnernden Geruch. Bei der Darstellung sehr zur Polymerisation ge-

[1]) Bei längerem Erhitzen erhält man den Aldehyd fast ausschließlich als Polymeres in Form einer gallertartigen Masse, die den monomeren Aldehyd eingeschlossen enthält.

[2]) Aus dem Vorlaufe scheiden sich in geringer Menge weiße, seidige Krystalle aus, die wegen Substanzmangel noch nicht näher untersucht werden konnten.

Digitized by Google

neigt, scheint er in reinem Zustande längere Zeit unverändert haltbar zu sein.

Semicarbazon. Wird die alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid versetzt, so scheidet sich das Semicarbazon unter Erwärmung sofort als rein weiße Krystallmasse ab. Aus stark verdünntem Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert, schmilzt es bei 153—154°.

2,252 mg Subst.: 0,483 ccm N (19°, 757 mm).

$C_8H_{13}ON_3$ Ber. N 25,2 Gef. N 25,0.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß der Aldehyd identisch ist mit dem von W. Sobecki[1]) beschriebenen, aus Δ^3-Brom-cyclo-hexen und Ortho-ameisensäureester durch Grignardsche Umsetzung erhaltenen Präparate.

Zur Überführung in den *Hexahydro-benzaldehyd* wurde das Semicarbazon des Δ^3-Tetrahydro-benzaldehyds in bekannter Weise katalytisch reduziert. Die alkoholische Lösung des Semicarbazons nimmt hierbei sehr glatt die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf unter Bildung des Hexahydro-benzaldehyd-semicarbazons vom Schmelzp. 174—175° (nach Wallach u. Isaac[2]) 167 - 168°, Zelinski u. Gutt[3]) 173—174°, nach Bouvault[4]) 176°).

0,1194 g Subst.: 26,30 ccm N (23°, 748 mm).

$C_8H_{15}ON_3$ Ber. N 24,9 Gef. N 25,0.

Der aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure gewonnene Hexahydrobenzaldehyd ging bei 158° über (Wallach 161 bis 163°, Zelinski 157—158°, Bouvault 159°).

---

[1]) **B. 43**, 1041 (1910). [2]) **A. 347**, 333 (1906).
[3]) **B. 40**, 3051 (1907). [4]) Bl. soc. chim. [3] **29**, 1049 (1905).

(Geschlossen den 14. Januar 1928.)

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingelaufen am 7. Dezember 1927.)

Einfluß antiauxochromer Gruppen auf die Halochromieerscheinungen der Ketone;

von *Paul Pfeiffer* und *Bernhard Segall.*

In den bisherigen Arbeiten über die Halochromieerscheinungen der Ketone ist besonders eingehend der Einfluß *auxochromer* Gruppen, vor allem der Oxy-, Methoxy- und Aminogruppe untersucht worden. Sie üben sämtlich eine stark bathochrome Wirkung aus, die ganz gesetzmäßig von der Natur und der Stellung der Gruppen zum Carbonyl abhängt.

Im folgenden wollen wir den Einfluß der sogenannten *antiauxochromen* Gruppen[1]) kennenlernen; zu ihnen rechnen wir die Nitrogruppe, den Sulfonsäurerest und die Halogenatome. Wir werden sehen, daß sich die Antiauxochrome in ihrer Wirkung scharf von den Auxochromen unterscheiden und ihren eigenen Gesetzen folgen.

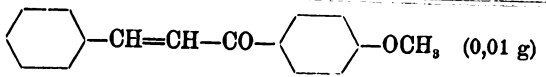
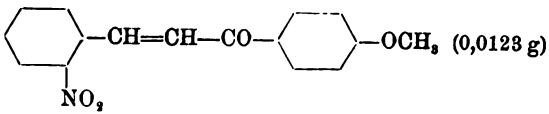
Das zeigt sich besonders schön bei den *nitrierten* Ketonen. Wie aus der folgenden Tabelle über das Verhalten *nitrierter p-Methoxychalkone* hervorgeht, übt die Nitrogruppe einen *hypsochromen* Einfluß auf die Halochromieerscheinungen aus. Am stärksten ist dieser Einfluß in der m-Stellung, geringer in der o-Stellung zur Äthylenlücke; die p-ständige Nitrogruppe ist fast ohne erkennbare Wirkung.

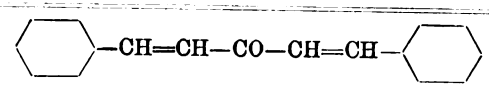
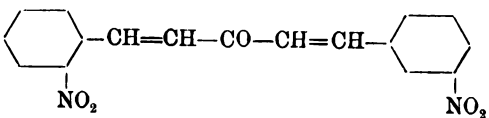
In der *Dibenzalacetonreihe* treffen wir auf eine ganz ähnliche Gesetzmäßigkeit, wie ein Vergleich des Dibenzalacetons mit seinen Dinitroderivaten zeigt (vgl. Tab. II auf S. 124).

Am stärksten ist hier die Wirkung der o- und m-ständigen Nitrogruppe, am schwächsten die der p-ständigen.

[1]) Siehe zu diesem Begriff: H. Kauffmann, Valenzlehre, Stuttgart 1911, S. 506; R. Wizinger, Z. Ang. 40, 940 (1927).

Digitized by Google

Substanz (gleichmolek. Mengen)	1 ccm konz. H_2SO_4	3 ccm Eisessig + $HClO_4$ [1]
 (0,01 g)	orangestichiggelb (mit tiefgrüngelbem Ablauf)	grünstichiggelb (mit hellgrünstichig gelbem Ablauf)
I  (0,0123 g)	goldgelb (mit goldgelbem Ablauf)	blaßgelb (mit blaßgelbem Ablauf)
II m-Nitro-p′-methoxychalkon	tiefgrünstichiggelb (mit grünstichig gelbem Ablauf)	blaßgelb (mit blaßgelbem Ablauf)
III p-Nitro-p′-methoxychalkon	orangestichiggelb (mit tiefgrüngelbem Ablauf)	hellgrüngelb (mit hellgrüngelbem Ablauf)

Substanz (gleichmolek. Mengen)	1 ccm konz. H_2SO_4
 (0,01 g)	rotorange (mit orangegelbem Ablauf)
I  (0,0138 g)	tiefgelb (mit grünstichiggelbem Ablauf)
II m-Dinitro-dibenzalaceton	tiefgelb (mit grünstichiggelbem Ablauf)
III p-Dinitro-dibenzalaceton	gelborange (mit gelbem Ablauf)

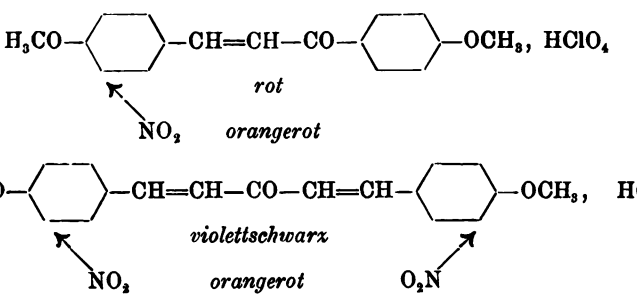
[1]) 6 Tropfen 70-proc. wäßriger $HClO_4$.

Digitized by Google

Von den halochromen Verbindungen dieser nitrierten Ketone wurde bisher nur das Perchlorat des m,m'-Dinitrodibenzal-acetons (mit 1 Mol $HClO_4$) in krystallisierter Form isoliert. Er ist orangestichig gelb gefärbt, also weniger tieffarbig als das orangefarbene Perchlorat des NO_2-freien Dibenzalacetons.

Diese Resultate machen es verständlich, daß die halochromen Farben des p-Methoxychalkons, des p,p'-Dimethoxychalkons und des p,p'-Dimethoxydibenzalacetons ganz wesentlich zurückgehen, die stark bathochrome Wirkung der Methoxyle also weitgehend verschwindet, wenn man in o-Stellung zu den Methoxylen Nitrogruppen einführt. Diese kommen so in m-Stellung zu den Äthylenreihen, können also ihre hypsochrome Wirkung voll entfalten. Die folgenden Tabellen (vgl. S. 126), die auch die halochromen Farben entsprechender Sulfonsäurederivate enthalten, lassen diese Gesetzmäßigkeit deutlich erkennen.

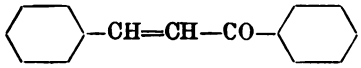
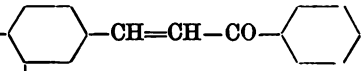
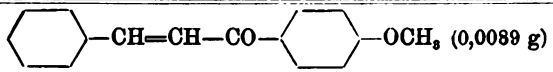
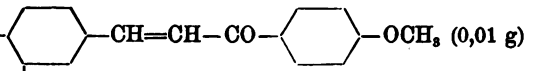
Auch die wenigen bisher isolierten *Perchlorate* der Reihe sind gute Beispiele für unsere Regel:



Der Nitrogruppe schließt sich in ihrer hypsochromen Wirkung weitgehend der *Sulfosäurerest* an; das zeigt sich recht deutlich an den halochromen Farben p-methoxylierter Chalkone, die in o-Stellung zum Methoxyl sulfuriert sind (vgl. die Tabellen S. 126). Die bathochrome Wirkung der Methoxyle erscheint stark herabgesetzt.

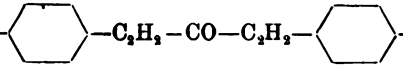
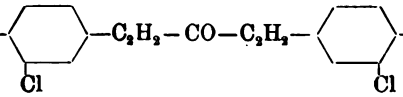
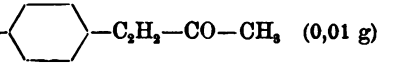
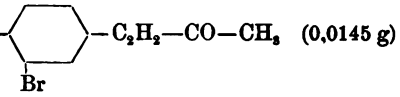
Erheblich schwächer ist der hypsochrome Einfluß der *Halogenatome*, doch zeigt die folgende Tabelle S. 127), daß auch er noch gut zu erkennen ist.

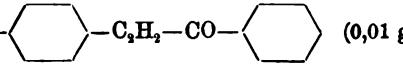
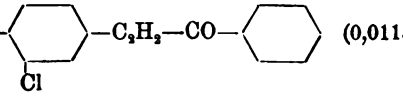
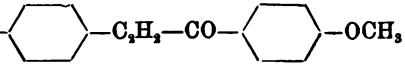
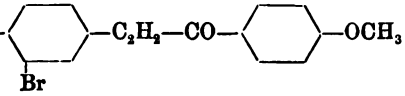
Digitized by Google

Substanz (gleichmolek. Mengen)	1 ccm konz. H_2SO_4	1 ccm Eisessig + $HClO_4$ [1])
 (0,0087 g)	tiefgrünstichiggelb bis goldgelb (Ablauf ebenso)	hellgelbstichig (fast farbloser Ablauf)
I H_3CO  (0,01 g)	tieforangegelb (mit orangegelbem Ablauf)	goldgelb (farbloser Ablauf)
[NO_2 II, SO_3H III]		
II (0,0119 g)	orangestichiggelb (mit grüngelbem Ablauf)	grünstichiggelb (farbloser Ablauf)
III (0,0134 g)	orangestichiggelb, weniger tief als die Lösungsfarbe der NO_2-Verbindung (grüngelber Ablauf)	tiefgrüngelb (farbloser Ablauf)
 (OCH_3 (0,0089 g)	orangestichiggelb (mit tiefgrüngelbem Ablauf)	grünstichiggelb (mit hellgrünstichiggelbem Ablauf)
I H_3CO  (OCH_3 (0,01 g)	orangerot (mit gelborangem Ablauf)	gelborange (mit orangegelbem Ablauf)
[NO_2 II, SO_3H III]		
II (0,0117 g)	gelborange (mit grünstichiggelbem Ablauf)	tiefgrünstichiggelb (mit hellgrünstichiggelb. Ablauf)
III (0,0130 g)	orangegelb (mit grünstichiggelbem Ablauf)	gelb mit orangem Stich (mit grünstichiggelbem Ablauf); nicht ganz gelöst

[1]) 8 Tropfen 70-proc. wäßriger $HClO_4$.

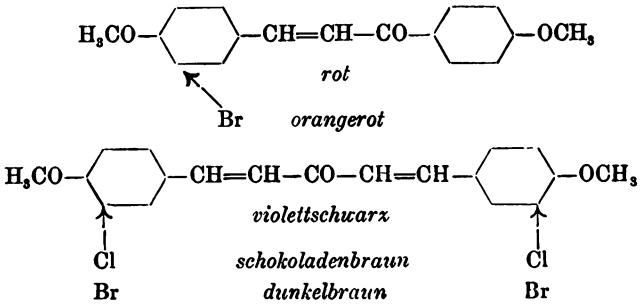
Digitized by Google

Substanz (gleichmolek. Mengen)	3 Tropfen $HClO_4$ 1 ccm Eisessig	3 Tropfen H_2SO_4 1 ccm Eisessig
I  (0,01 g)	blutrot (violettstichig-roter Ablauf)	blutrot (violettstichig-roter Ablauf)
II  (0,0124 g)	blutrot (orangeroter Ablauf)	blutrot (orangeroter Ablauf)
III Analoge *Dibromverbindung* (0,0153 g)	desgl.	desgl.
IV  (0,01 g)	hellorange (gelber Ablauf)	blaßorange (gelber Ablauf)
V  (0,0145 g)	blaßorange (heller) farbloser Ablauf	blaßorange (heller) farbloser Ablauf

I  (0,01 g)	goldgelb (farbloser Ablauf)	orangegelb (gelber Ablauf)
II  (0,0115 g)	hellgelb (farbloser Ablauf)	tiefgelb (fast farbl. Ablauf)
III Analoge *Bromverbindung* (0,0133 g)	desgl.	desgl.
IV  (0,01 g) . . .	gelborange (orangegelber Ablauf)	gelborange (orangegelber Ablauf)
V  (0,0129 g) . . .	gelborange (gelber Ablauf)	gelb (hellgelber Ablauf)

Digitized by Google

Die isolierten *Perchlorate* halogenisierter Ketone weisen auf die gleiche Gesetzmäßigkeit hin:



Zusammenfassend können wir sagen, daß die Nitrogruppe, der Sulfonsäurerest und in geringerem Maße auch die Halogenatome die Halochromie ungesättigter Ketone *hypsochrom* verschieben, und daß der Nitrogruppe dann eine besonders starke Wirkung zukommt, wenn sie sich in *m-Stellung* zur Äthylenlücke, dann eine besonders schwache, wenn sie sich in p-Stellung zu ihr befindet. Da nun die Wirkung der auxochromen Gruppen (OH, OCH_3, NH_2) eine *bathochrome* ist, die besonders stark in *p-Stellung* zur Geltung kommt[1]), so haben wir hier einen auffälligen Gegensatz, der daran erinnert, daß die Nitrogruppe als Substituent zweiter Klasse neu eintretende Substituenten in m-Stellung, die OCH_3-Gruppe aber (ebenso die OH- und NH_2-Gruppe) als Substituent erster Klasse sie nach p-Stellung lenkt.

Auf Grund dieser Untersuchung muß eine Formulierung, die seinerzeit P. Pfeiffer und P. A. Negreanu[2]) aufgestellt haben, zurückgenommen werden. Als sie gefunden hatten, daß eine Sulfonsäuregruppe, die in das p-Methoxychalkon in o-Stellung zum Methoxyl eintritt, die stark bathochrome Wirkung des Methoxyls in den halochromen Verbindungen weitgehend aufhebt, glaubten sie diese Tatsache durch die Annahme erklären zu müssen, daß zwischen dem Methoxyl und dem Sulfonsäurerest intramolekulare Salzbildung erfolgt. Da wir aber jetzt wissen, daß die Nitrogruppe denselben

[1]) P. Pfeiffer, A. 412, 253 (1917). [2]) B. 50, 1465 (1917).

Digitized by Google

Einfluß wie der Sulfonsäurerest ausübt, daß ihr auch dann ein hypsochromer Effekt zukommt, wenn überhaupt kein Methoxyl vorhanden ist, fällt diese Annahme natürlich fort.

Versuchsteil.

a) Nitroketone.

1. *m-Nitro-p-methoxybenzalacetophenon* (II, S. 126 oben).

Darstellung des m-Nitroanisaldehyds.[1]) Man gibt zu einem auf −4 bis −5° abgekühlten Gemisch von 38 g Salpetersäure (D = 1,42) und 750 ccm konz. Schwefelsäure (D = 1,83) unter gutem Rühren tropfenweise 56,5 g vorgekühlten Anisaldehyd, wobei dafür gesorgt wird, daß sich die Temperatur auf −4 bis −5° hält, jedenfalls nicht über −1° steigt. Nach beendeter Reaktion (Dauer des Versuchs etwa 1½—2 Stunden) läßt man noch einige Zeit unter Rühren stehen (½ bis 1 Stunde) und gießt die Nitrierungsflüssigkeit unter Umrühren in 1½ Liter Wasser. Ausbeute an rohem Nitroanisaldehyd 64 g. Aus Alkohol umkrystallisiert: Hellgelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 83,5°.

Kondensation mit Acetophenon. Man gibt zu einer Lösung von 1 g m-Nitroanisaldehyd in 5 g Alkohol 0,7 g Acetophenon und 1 g 10-proc. wäßrige Natronlauge. Farbenumschlag nach undurchsichtig rot; allmähliche Abscheidung eines gelben, krystallinen Niederschlags, der nach 12 Stunden abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird; Ausbeute 85 Proc. d. Th., bezogen auf Nitroanisaldehyd. Aus Alkohol oder aus Benzol umkrystallisiert: gelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 146°. Sehr schwer löslich in Äther und Methylalkohol, schwer löslich in Äthylalkohol, leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol.

0,1500 g Subst.: 5,8 ccm N (764 mm, 13°).

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ber. N 4,95 Gef. N 4,64.

[1]) Siehe hierzu: A. Einhorn u. J. P. Grabfield, A. **243**, 373 (1888); E. Woerner, B. **29**, 157 (1896); T. B. Johnson u. E. F. Kohmann, C. **1915**, I, 1260.

Digitized by Google

2. *m-Nitro-p-methoxybenzal-p-methoxyacetophenon* (II, S. 126 unten).

Man gibt zur kalten Lösung von 3 g Acetylanisol[1]) und 3,6 g m-Nitroanisaldehyd in 12 g Alkohol 2 g einer 10-proc. wäßrigen Natronlauge. Die Lösung wird sofort undurchsichtig rot, dann beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes, welches nach 6 Stunden abgesaugt und mit sehr wenig Alkohol und mit warmem Wasser gewaschen wird. Ausbeute 6 g. Aus Eisessig umkrystallisiert: kräftige, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 160°; aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert: strahlenförmig vereinigte, gelbe Nädelchen von gleichem Schmelzpunkt. Fast unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton.

I. 0,1772 g Subst.: 6,5 ccm N (761 mm, 15°). — II. 4,909 mg Subst.: 0,189 ccm N (766 mm, 23°).

$C_{17}H_{15}O_5N$ Ber. N 4,47 Gef. N I. 4,35 II. 4,47.

Perchlorat des Ketons. Man gibt zur warmen, gelbgefärbten Eisessiglösung von 1 g Keton 2 g 70-proc. wäßrige Überchlorsäure und stellt die orangefarben gewordene Flüssigkeit in einen Vakuumexsiccator neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd. Es scheiden sich bald orangerote, prismatische Nadeln aus, die auf vorgetrocknetem Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Das Perchlorat schmilzt unter Zersetzung bei 177—180°; an der Luft zersetzt es sich bald unter Entfärbung. Beim Aufkochen mit wäßrigem, 20-proc. Aceton wird das unveränderte Keton zurückgebildet.

0,1172 g Subst. (4 Tage lang getrocknet): 0,0398 g AgCl.

$C_{17}H_{16}O_9NCl$ Ber. Cl 8,57 Gef. Cl 8,40.

Perchlorat des Anisal-p-methoxyacetophenons. Man gibt zur schwach gelben Eisessiglösung von 0,5 g Dimethoxychalkon 1,3 g 70-proc. wäßrige Überchlorsäure, worauf die Lösung blutrot wird und nach wenigen Minuten rote Krystalle des Perchlorats ausscheidet. Trocknen wie oben.

0,0702 g Subst.: 0,0270 g AgCl.

$C_{17}H_{17}O_7Cl$ Ber. Cl 9,62 Gef. Cl 9,52.

---

[1]) Darst. nach L. Gattermann, B. 22, 1129 (1889) u. F. Straus, A. 374, 189 (1910).

Digitized by Google

3. *o,o'-Dinitrodibenzalaceton* (Formel I, S. 124 unten).

Man führt zunächst o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton über o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon in o-Nitrobenzalaceton über.[1]) Fast farblose Nadeln vom Schmelzp. 58—59°. Dann kondensiert man mit einem zweiten Molekül o-Nitrobenzaldehyd, indem man zu einer Lösung von 1,2 g o-Nitrobenzalaceton und 1 g o-Nitrobenzaldehyd in wenig Alkohol 1 g 10-proc. wäßrige Natronlauge gibt. Es tritt intensive Rotfärbung ein; dann erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer braunroten, krystallinischen Masse. Ausbeute an Rohprodukt 1,5 g. Aus Eisessig mit Tierkohle umkrystallisiert; rein gelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 170,5—171°. Gut löslich in Chloroform und Eisessig, weniger löslich in Alkohol.

4,581 mg Subst.: 0,346 ccm N (753 mm, 21°).

$C_{17}H_{12}O_5N_2$ Ber. N 8,64 Gef. N 8,71.

4. *m,m'-Dinitrodibenzalaceton* (II, S. 124 unten).

Darstellung nach einem etwas modifizierten Verfahren von Petrenko-Kritschenko.[2]) Man versetzt eine Lösung von 2 g m-Nitrobenzaldehyd in Alkohol so lange mit Wasser, bis eine dauernde Trübung entsteht und bringt diese mit wenig Alkohol wieder zum Verschwinden. Dann fügt man 0,2 g Aceton und 2 g 10-proc. wäßrige Natronlauge hinzu, worauf sich beim Schütteln das gesuchte Kondensationsprodukt als reichlicher Niederschlag absetzt. Ausbeute an Rohprodukt 1,6 g. Aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert: grünstichig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 238°.

Perchlorat. Man erhitzt 0,2 g Dinitroketon mit 30 ccm Eisessig, filtriert von etwas ungelöster Substanz ab und gibt zum wieder erwärmten, klaren Filtrat rasch 1 g 70-proc. wäßrige Überchlorsäure. Neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd scheiden sich aus der schwach orangefarben gewordenen Flüssigkeit bald orangestichig gelbe Nädelchen aus, die auf die übliche Weise 3 Tage lang getrocknet werden. Erweichungspunkt der Krystalle etwa 125°, Zersetzung bei etwa 143 bis 145°. Ausbeute 0,13 g.

0,1106 g Subst.: 0,0330 g AgCl.

$C_{17}H_{13}N_2O_9Cl$ Ber. Cl 8,35 Gef. Cl 7,38.

Der zu geringe Chlorgehalt zeigt, daß dem Perchlorat etwas unverändertes Keton beigemischt ist.

[1]) A. Baeyer u. V. Drewsen, B. 15, 2857 (1882).

[2]) J. pr. [2] 60, 152 (1899).

Digitized by Google

5. *m-Nitro-p,p'-dimethoxydibenzalaceton.*

Man erhält dieses Keton entweder durch Kondensation von m-Nitroanisalaceton mit Anisaldehyd (Verfahren I) oder durch Kondensation von Anisalaceton mit m-Nitroanisaldehyd (Verfahren II).

Verfahren I. Man gibt zu einer Lösung von 1 g m-Nitroanisalaceton[1]) und 0,8 g frisch destilliertem Anisaldehyd in 12 ccm absolutem Alkohol, nachdem sie mit 12 g Wasser verdünnt worden ist, in der Wärme 1,6 g 10 proc. wäßrige Natronlauge. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich sofort rot, worauf nach wenigen Sekunden die Ausscheidung eines hellbraunen Öls erfolgt, das bald erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt 1,4 g. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig: gelbe, warzenförmig vereinigte Nädelchen vom Schmelzp. 158,5°. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, gut löslich in Eisessig, Aceton und Benzol. Nimmt am Licht einen schwach grünen Ton an, der im Dunkeln wieder verschwindet.

Verfahren II. Man gibt zu einer Lösung von 10 g Anisalaceton[2]) und 10,5 g m-Nitroanisaldehyd in 80 g Alkohol, 70 g Wasser und dann 15 g 10-proc. wäßrige Natronlauge. Es scheidet sich bald ein rotgefärbtes Öl ab, welches nach kurzer Zeit erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt: 17,5 g. Aus 80-proc. wäßrigem Eisessig umkrystallisiert: seidenglänzende, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 158,5°, nach Löslichkeit und Eigenschaften identisch mit den nach Verfahren I erhaltenen Krystallen. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Die Mischung des Kondensationsproduktes (Schmelzp. 158,5°) mit m-Nitroanisalaceton (Schmelzp. 161—162°) schmolz unscharf bei 130°.

0,1668 g Subst.: 6,1 ccm N (762 mm, 17°). — 8,477 mg Subst.: 0,317 ccm N (748 mm, 20°).

$C_{19}H_{17}O_5N$ Ber. N 4,13 Gef. N 4,32, 4,29.

6. *m,m'-Dinitro-p,p'-dimethoxydibenzalaceton.*

Man gibt zu einer Lösung von 6 g m-Nitroanisaldehyd in 150 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 0,5 g Aceton und versetzt die Lösung so lange mit Wasser, bis sich gerade eine geringe, dauernde Trübung bildet, die sofort mit wenig Alkohol wieder in Lösung gebracht wird. Auf Zusatz von 3 g 10-proc. wäßriger Natronlauge scheidet sich aus der rot gewordenen Lösung nach wenigen Minuten ein gelber Niederschlag aus, der nach 24 Stunden abgesaugt und mit

[1]) A. Einhorn u. J. P. Grabfield, A. **243**, 363 (1888).

[2]) A. Einhorn u. J. P. Grabfield, A. **243**, 363 (1888); A. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 1191 (1902).

Digitized by Google

Wasser gewaschen wird. Ausbeute an Rohprodukt 3 g. Aus Eisessig umkrystallisiert: gelbe Nadeln vom Schmelzp. 220°.

Die gleiche Verbindung entsteht durch Kondensation von m-Nitroanisalaceton und m-Nitroanisaldehyd.

0,1200 g Subst.: 7,4 ccm N (758 mm, 18°). — 8,086 mg Subst.: 0,522 ccm N (746 mm, 23°).

$C_{19}H_{16}O_7N_2$ Ber. N 7,29 Gef. N 7,31, 7,22.

Perchlorat. Eine fast siedendheiße, gelbe Lösung von 0,2 g Keton in Eisessig wird mit 1 g 70-proc. wäßriger Überchlorsäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rot und es scheidet sich bald ein aus feinen Nädelchen bestehender orangeroter Niederschlag ab, der drei Tage lang neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Exsiccator getrocknet wird. Die Verbindung schmilzt bei 198° unter Zersetzung; an der Luft hält sie sich längere Zeit unverändert. Mit ammoniakalischem Wasser wird das Ausgangsmaterial in guter Ausbeute zurückgewonnen.

0,0910 g Subst.: 0,0256 g AgCl.

$C_{19}H_{17}O_{11}N_2Cl$ Ber. Cl 7,32 Gef. Cl 6,96.

b) Chlorketone.

1. *m-Chlor-p-methoxybenzalaceton.*

Als Ausgangsmaterial diente m-Chloranisaldehyd, den Gattermann[1]) aus o-Chloranisol durch Einführung des Aldehydrestes mit wasserfreier Blausäure erhalten hat. Nach ihm schmilzt der m-Chloranisaldehyd bei 53°. Recht einfach ist die Darstellung dieses Aldehyds durch direktes Chlorieren von Anisaldehyd. — Man leitet in 10 g frisch destillierten Anisaldehyd, welchem man etwas Jod als Katalysator hinzufügt, unter guter Kühlung $^3/_4$ Stunden lang einen langsamen Strom trocknen Chlors ein. Es entsteht ein dickes, gelb-orange gefärbtes Öl, welches, auf Eis gegossen, nach einiger Zeit zu einer hellgelben Masse erstarrt, die auf Ton abgepreßt wird. Schmelzpunkt des Rohproduktes: 59°; Ausbeute 12 g. Zur Reinigung wird die warme Lösung des Rohproduktes in Äther mit Petroläther versetzt. Der Aldehyd fällt dann als Öl aus, welches nach wenigen Minuten zu schönen Nadeln vom Schmelzp. 62,5 bis 63° erstarrt.

[1]) A. 357, 348 (1907).

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt liegt also bei unserem Produkt erheblich höher als von Gattermann angegeben ist (53°); das Oxim unseres Aldehyds schmilzt aber genau wie das Gattermannsche Oxim bei 115°.

0,1929 g Subst.: 0,1662 g AgCl.

$C_8H_7O_2Cl$ Ber. Cl 20,80 Gef. Cl 21,31.

Zur Darstellung des *m-Chlor-p-methoxybenzalacetons* löst man 3 g Chloranisaldehyd in Alkohol, versetzt die warme Lösung unter Umrühren so lange mit warmem Wasser, bis eine geringe, dauernde Trübung entsteht, bringt diese mit wenigen Tropfen Alkohol zum Verschwinden und gibt in die auf 20—30° abgekühlte Lösung 15 g Aceton und unter gutem Umrühren 3 g 10-proc. wäßrige Natronlauge. Es setzt sich dann aus der braun gewordenen Flüssigkeit ganz langsam ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der am anderen Tage abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Schmelzpunkt des Rohproduktes (0,25 g) 153—158°. Aus der Mutterlauge fällt nach reichlichem Wasserzusatz ein zweites krystallinisches Produkt aus (Ausbeute 2,6 g), das bei 105—107° schmilzt. Die zuerst ausgeschiedene Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus 80-proc. Eisessig bei 177°; in ihr liegt das m,m'-Dichlor-p,p'-dimethoxydibenzalaceton vor (siehe weiter unten). Das niedriger schmelzende Kondensationsprodukt, das Hauptprodukt der Reaktion, bildet nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol hellgelbstichige Nadeln, aus reinem Wasser farblose, fasrige Prismen; beide Ausscheidungsformen schmelzen bei 111,5°.

0,0614 g Subst.: 0,0415 g AgCl.

$C_{11}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 16,84 Gef. Cl 16,72.

2. *m,m'-Dichlor-p,p'-dimethoxydibenzalaceton.*

Man verdünnt eine Lösung von 1,8 g Chloranisalaceton und 1,5 g m-Chloranisaldehyd in Alkohol mit 30 g Wasser und gibt 2 g 10-proc. wäßrige Natronlauge hinzu. Nach wenigen Minuten scheidet sich aus der braunroten Lösung ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der nach etwa 12 Stunden abgesaugt wird. Schmelzpunkt des Rohproduktes (2,8 g) 173°. Aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert: Hellgelbe bis gelbe, warzenförmig vereinigte Nädelchen vom Schmelzpunkt 177,5—178,5°. Sehr schwer löslich in Äther, in Methyl- und Äthylalkohol, leichter löslich in Benzol und Eisessig.

0,0947 g Subst.: 0,0758 g AgCl. — 9,611 mg Subst.: 7,462 mg AgCl.

$C_{19}H_{16}O_3Cl_2$ Ber. Cl 19,53 Gef. Cl 19,80, 19,22.

Perchlorat. Erhalten durch Zusatz von 2 g einer 70-proc. wäßrigen Überchlorsäure zu einer warmen konz. Eisessiglösung von 0,5 g Keton. Braungefärbter Krystallbrei, der auf Ton abgepreßt und wie

Digitized by Google

üblich 4 Tage getrocknet wird. Schokoladenbraune Nadeln, die bei 153° schwach sublimieren und bei 205—07° unter Zersetzung schmelzen.

0,1241 g Subst.: 0,1130 g AgCl.

$C_{19}H_{17}O_7Cl_3$ Ber. Cl 22,95 Gef. Cl 22,53.

3. *m-Chlor-p-methoxybenzal-acetophenon* (II, S. 127 unten).

Eine Lösung von 0,35 g m-Chloranisaldehyd in 5 g Alkohol wird mit 0,25 g Acetophenon und 2 Tropfen einer 10-proc. wäßrigen Natronlauge versetzt, 1—2 Minuten lang auf 60° erwärmt und dann sofort mit Eis gekühlt. Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags, der nach etwa 3 Stunden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Ausbeute 0,45 g. Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert: büschelförmig vereinigte, hellgelbstichige, prismatische Nädelchen vom Schmelzpunkt 113—114°. Spielend leicht löslich in Benzol, gut löslich in Eisessig, Äther und Ligroin, unlöslich in Petroläther.

0,1061 g Subst.: 0,0562 g AgCl.

$C_{16}H_{13}O_2Cl$ Ber. Cl 13,01 Gef. Cl 13,10.

c) Bromketone.

1. *m-Brom-p-methoxybenzalaceton.*

Darstellung durch Kondensation von m-Bromanisaldehyd mit Aceton. Den zuerst von Cahours[1]) beschriebenen Bromanisaldehyd gewinnt man zweckmäßig nach folgendem abgeänderten Verfahren: Man gibt zu einer Lösung von Anisaldehyd in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff langsam die berechnete Menge Brom. Es scheiden sich dann lange, rotgefärbte Nadeln aus, die sich leicht in die gut krystallisierte Bisulfitverbindung überführen lassen. Bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure gibt diese Verbindung ein hellgelbes, in einer Kältemischung teilweise erstarrendes Öl. Der erstarrte Anteil bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 53—54°. Die Ausbeute an festem Rohprodukt schwankt zwischen 15—30 Proc.[2])

0,1388 g Subst.: 0,1221 g AgBr.

$C_8H_7O_2Br$ Ber. Cl 37,18 Gef. Cl 37,44.

Zur Kondensation wird die warme Lösung von 15 g m-Bromanisaldehyd in Alkohol solange mit warmem Wasser versetzt, bis eine ge-

[1]) A. **56**, 308 (1845).

[2]) Die Angabe von R. v. Walther u. A. Wetzlich [J. pr. (2) **61**, 198 (1900)], daß Bromanisaldehyd aus Natronlauge in Nadeln zu erhalten ist, muß wohl auf einer Verwechslung beruhen, denn die Verbindung ist in Natronlauge ganz unlöslich.

Digitized by Google

ringe dauernde Trübung entstanden ist, die sofort wieder mit wenig Alkohol zum Verschwinden gebracht wird. Dann wird zu der auf etwa 20—30° abgekühlten klaren Lösung 25 g Aceton und 15 g 10-proc. wäßrige Natronlauge gegeben. Es entsteht sofort eine Trübung, dann fällt allmählich ein fast farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach 24 Stunden abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 97—98°; Ausbeute 16,5 g. Die Mutterlauge gibt auf reichlichen Wasserzusatz einen weiteren Niederschlag, der aus 50-proc. Alkohol in prismatischen, fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 101° krystallisiert. Ausbeute an dieser Verbindung 0,4 g. Das Hauptprodukt der Reaktion (Schmelzp. 97—98°) ist ein Gemisch zweier Verbindungen, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus wäßrigem, 50-proc. Alkohol voneinander trennen lassen. Die tiefer schmelzende Komponente schmilzt bei 101°; sie ist identisch mit dem Mutterlaugenprodukt von gleichem Schmelzpunkt und stellt das gesuchte Bromanisalaceton dar. Die höher schmelzende Komponente, Schmelzp. 180°, ist Dibromdianisalaceton (vgl. nächsten Abschnitt).

Das Bromanisalaceton ist sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton, schwerer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

0,1595 g Subst.: 0,1187 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_2Br$ Ber. Br 31,34 Gef. Br 31,67.

2. *m,m'-Dibrom-p,p'-dimethoxy-dibenzalaceton.*

Man gibt zu einer Lösung von 0,8 g Bromanisalaceton und 0,7 g Bromanisaldehyd in 10 g Alkohol 5 g Wasser, bringt die entstandene geringe Trübung mit wenigen Tropfen Alkohol zum Verschwinden und setzt 1 g 10-proc. wäßrige Natronlauge hinzu. Aus der rotorangen Flüssigkeit scheidet sich nach einigem Stehen ein gelber Niederschlag ab, der nach etwa 12 Stunden abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Schmelzpunkt des Rohprodukts (Ausbeute 1 g) 179°. Aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert: glänzende, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 181°. Kaum löslich in Aceton, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Äther, leicht löslich in Eisessig und Benzol.

0,0951 g Subst.: 0,0792 g AgBr.

$C_{19}H_{16}O_3Br_2$ Ber. Br 35,37 Gef. Br 35,44.

Perchlorat. Gibt man zu einer Lösung von 0,2 g Keton in möglichst wenig heißem Eisessig 1,2 g 70-proc. wäßrige Überchlorsäure, so färbt sie sich sofort blutrot. Ganz allmählich scheiden sich dann dunkel-braunrote Krystalle ab, die wie üblich getrocknet werden. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 168—169° und sind weniger tieffarbig als die Krystalle der entsprechenden bromfreien Verbindung.

0,1010 g Subst.: 0,0926 g AgBr + AgCl.

$C_{19}H_{17}O_7Br_2Cl$ Ber. AgBr + AgCl 0,0949 g.

Digitized by Google

3. *m-Brom-p-methoxybenzalacetophenon*[1]) (III, S. 127 unten).

Man gibt zu einer Lösung von 3 g m-Bromanisaldehyd in 20 g Alkohol 1,7 g Acetophenon und 3 g 10-proc. wäßrige Natronlauge. Nach 24-stündigem Stehen ist die ganze Flüssigkeit zu einer aus lauter großen Warzen bestehenden krystallinischen Masse erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt (gewaschen mit Wasser) 4,8 g. Aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert: lange, hellgelbstichige Nadeln vom Schmelzp. 112—113°. Bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht löslich in Benzol und Aceton; in der Wärme gut löslich in den meisten übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

0,1314 g Subst.: 0,0763 g AgBr.

$C_{16}H_{13}O_2Br$ Ber. Br 25,21 Gef. Br 24,71.

4. *m-Brom-p,p'-dimethoxybenzalacetophenon* (V, S. 127 unten).

Man gibt zu einer Lösung von 5 g Bromanisaldehyd und 3,5 g Acetylanisol in 25 g Alkohol 4 g 10 proc. wäßrige Natronlauge. Nach 12 Stunden wird der gebildete Niederschlag abfiltriert (Ausbeute 7 g) und aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert: verhältnismäßig lange, federartige, hell grünstichiggelbe Nadeln vom Schmelzp. 120°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther.

0,2761 g Subst.: 0,1494 g AgBr. — 8,764 mg Subst.: 4,793 mg AgBr.

$C_{17}H_{15}O_3Br$ Ber. Br 23,03 Gef. Br 23,03, 23,27.

Perchlorat. Die warme Eisessiglösung von 1 g Keton färbt sich auf Zusatz von 2 g wäßriger 70-proc. Überchlorsäure sofort rot. Nach einigen Minuten scheiden sich orangerote Kryställchen aus, die wie üblich 4 Tage lang getrocknet werden. Schmelzp. 138—139°. Beim Erwärmen mit Wasser wird das unveränderte Keton zurückgebildet.

0,1320 g Subst.: 0,0993 g AgBr + AgCl.

$C_{17}H_{16}O_7BrCl$ Ber. 0,0978 g AgBr + AgCl.

---

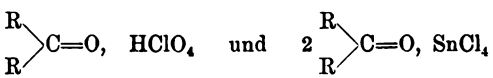
[1]) Vgl. auch E. P. Kohler u. J. B. Conant, Am. Soc. 39, 1404 (1917); der Schmelzpunkt liegt nach ihnen bei 107°.

Digitized by Google

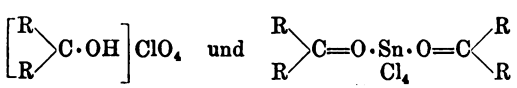
Über die halochromen Verbindungen von Polyketonen;

von *P. Pfeiffer*, *K. Kollbach* und *E. Haack*.

Bei dem Studium der Halochromieerscheinungen der Ketone hat man bisher im wesentlichen das Verhalten der *Mono*ketone mit und ohne Äthylenlücken und Methoxyle untersucht. Diese Verbindungen geben mit Überchlorsäure und Zinntetrachlorid Additionsprodukte, die fast stets den einfachen Formeln



gehorchen, deren Zusammensetzung also ganz unabhängig von der Zahl und Lage der Äthylenlücken und Methoxyle ist. Die Schlußfolgerung von Pfeiffer und seinen Mitarbeitern, daß sich in den halochromen Verbindungen die Addenden an die Carbonyle anlagern:



erscheint demnach berechtigt, allerdings nur unter der stillschweigenden Voraussetzung, daß in den anorganisch-organischen Molekülverbindungen die Nebenvalenzkräfte *lokalisiert* sind und nicht etwa einheitlichen Restaffinitätsfeldern der ganzen Moleküle entsprechen.

Zur Klärung dieser prinzipiell wichtigen Frage sind vor kurzem die Perchlorate von *Aminoketonen* untersucht worden[1]), wobei sich ergab, daß in den Maximaltypen dieser Verbindungen die Zahl der Überchlorsäuremoleküle gleich der Summe vorhandener Keto- und Aminogruppen ist, ein Resultat, welches nur bei Annahme einer lokalisierten Bindung der Überchlorsäuremoleküle verständlich ist.

[1]) P. Pfeiffer, F. Goebel u. O. Angern, A. **440**, 265 (1925).

Digitized by Google

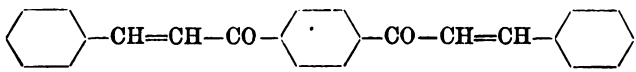
Um nun die Theorie der Lokalisation der Restaffinitäten noch weiter zu stützen, sind wir dazu übergegangen, das Additionsvermögen der *Polyketone* zu studieren. Falls sich nachweisen ließ, daß die *Zahl* der Ketogruppen maßgebend für die Zahl addierter Moleküle ist, so war damit erneut die Zweckmäßigkeit unserer theoretischen Auffassung von der Natur der Restaffinitäten, und unserer Formulierung halochromer Verbindungen bewiesen.

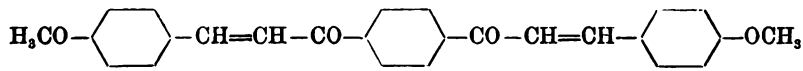
Wir versuchten zunächst, im engen Anschluß an die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete, unser Ziel durch Darstellung und Analyse von *Polyketon-perchloraten* zu erreichen. Zu diesem Zweck stellten wir uns aus p-Diacetylbenzol und m-Diacetylmesitylen durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden sogenannte „*Doppelchalkone*" des Typus:

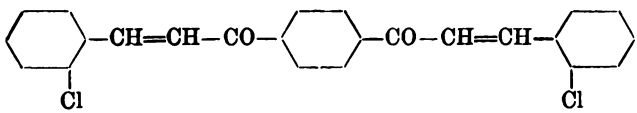
$$\overset{I}{R}-CH=CH-CO-\overset{II}{R}-CO-CH=CH-\overset{I}{R}$$

dar und führten diese in Perchlorate über.

Es seien hier zunächst die Doppelchalkone der *p-Diacetyl-benzolreihe* angeführt:

I  (strohgelb),

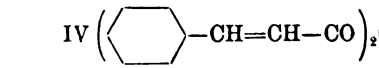
II  (leuchtend gelb)

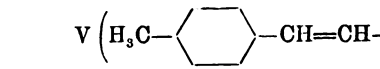
III  (schwach gelb).

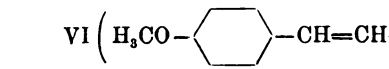
Sie zeigen mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Überchlorsäure ausgesprochene Halochromie. So löst sich die Dibenzalverbindung in konz. Schwefelsäure tieforangerot, die Dianisalverbindung dunkelrot-violett und die o-Chlorbenzalverbindung orangerot, ganz entsprechend unseren bisherigen Erfahrungen über Halochromieerscheinungen.

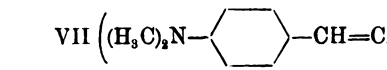
Weniger tief sind die Halochromiefarben der Doppelchalkone des *Diacetylmesitylens*, von denen die folgenden dargestellt wurden:

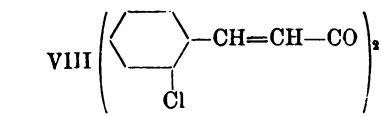
Digitized by Google

IV  (gelblich weiß),

V  (gelblich),

VI  (gelblich),

VII  (gelbstichig-grün),

VIII  (blaß strohgelb),

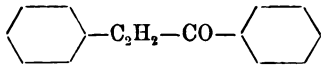
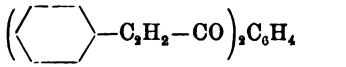
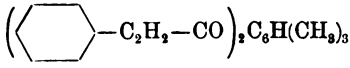
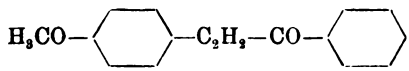
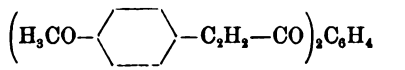
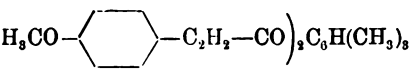
IX p-Dichlor-diketon, entspr. VIII, (blaßgelb).

Von diesen Ketonen lösen sich die Dibenzalverbindung und ihre beiden Chlorderivate in konz. Schwefelsäure mit tief grünstichig gelber Farbe. Durch p-ständiges Methyl geht die Lösungsfarbe in Tiefgelb, durch p-ständiges Methoxyl in schön Orangefarben über. Das Dimethylaminoderivat gibt mit konz. Schwefelsäure nur eine gelbbraune Lösung, da die stark bathochromen Dimethylaminogruppen Schwefelsäure anlagern und so ihre farbvertiefende Wirkung einbüßen.

Interessant ist ein Vergleich der Doppelchalkone mit den entsprechenden einfachen Chalkonen. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, stimmen die Halochromiefarben der Doppelchalkone der Diacetylmesitylenreihe, in denen die Ketonreste in m-Stellung zueinander stehen, weitgehend mit den Lösungsfarben der einfachen Chalkone überein, während die Halochromiefarben der Doppelchalkone der p-Diacetylbenzolreihe mit p-ständigen Ketogruppen bedeutend tiefer als die der einfachen Chalkone sind.

Für unsere Problemstellung war es nun von Wichtigkeit, die *Perchlorate* der Doppelchalkone der p-Diacetylbenzol- und m-Diacetylmesitylenreihe in krystallisierter Form zu isolieren. Der Erfolg entsprach nur zum Teil unseren Erwartungen. Es stellte sich nämlich heraus, daß sich nach dem von uns stets angewandten Verfahren — Einwirkung

Digitized by Google

Keton; etwa $^1/_{30000}$ Mol.	1 ccm konz. H_2SO_4
	tief grünstichig gelb bis goldgelb
	tief orangerot
	tief grünstichig gelb
	tief orangegelb
	dunkel rotviolett
	schön orangefarben

von 70-proc. wäßriger Überchlorsäure auf die Eisessiglösung des Ketons — entweder überhaupt kein krystallisiertes Perchlorat isolieren ließ, oder aber nur ein *Mono*perchlorat. Sogar die Dimethylaminobenzalverbindung des Diacetylmesitylens gab nur ein *Mono*perchlorat (in krystallisierter Form), obgleich doch in diesem Falle außer den beiden Ketogruppen noch zwei additionsfähige Dimethylaminogruppen vorhanden sind, und diese nach unseren Erfahrungen bei sonstigen Aminoketonen glatt Überchlorsäure aufnehmen. Nur das Dianisal-diacetylmesitylen addiert *zwei* Moleküle Überchlorsäure, entspricht also unserer Erwartung. Die übrigen isolierten *Mono*perchlorate leiten sich von II (Farbe violettschwarz), VII (gelb) und IX (gelbgrün) ab.

Die schlechte Isolierbarkeit der Perchlorate der Dichalkonreihe wird wohl vor allem durch ungünstige Löslichkeitsverhältnisse bedingt sein.[1])

[1]) Die bei der Darstellung des p-Diacetylbenzols nach Ingle als Nebenprodukt auftretende p-Acetylbenzoesäure führten wir durch Kondensation mit Benzaldehyd [siehe Rupe und Steinbach, B. 43, 3466 (1910)], Anisaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd und p-Dimethylaminobenzaldehyd in einige *Chalkoncarbonsäuren* über, deren halochrome Eigenschaften näher untersucht wurden. Einzelheiten siehe im Versuchsteil.

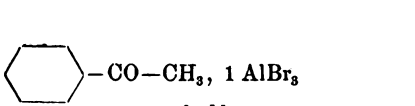
Digitized by Google

Wir sahen uns nun nach geeigneteren Verbindungsreihen um. Von solchen kamen die *Phosphorsäure*verbindungen und die *Aluminiumbromid*verbindungen der Ketone in Betracht, da bei ihnen schon wichtige Versuche vorlagen, die ganz im Sinne unserer Theorie ausgefallen waren. So addiert nach Klages[1]) das Monoketon Acetylbenzol *ein* Molekül Phosphorsäure, während das Diketon p-Diacetylbenzol *zwei* Moleküle Phosphorsäure aufnimmt.

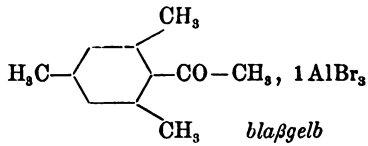
Ferner beschreibt Kohler[2]) eine *Mono*-aluminiumbromidverbindung des Acetylmesitylens und eine *Di*-aluminiumbromidverbindung des Diacetylmesitylens, außerdem noch eine *Di*-Verbindung des Anthrachinons.

Nach einigen Vorversuchen gingen wir zur Untersuchung der *Aluminiumbromid*-Additionsprodukte[3]) über und hatten hier vollen Erfolg.

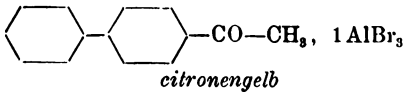
Zunächst stellte es sich heraus, daß die gesättigten und ungesättigten *Mono*ketone, unabhängig von der Zahl der Äthylenlücken, stets nur *ein* Molekül Aluminiumbromid addieren, so daß also die Äthylenlücken keine Additionsstellen für Aluminiumbromid sind, in Übereinstimmung damit, daß sie auch indifferent gegen Zinntetrachlorid und Überchlorsäure sind. Es geht das ganz eindeutig aus der folgenden Zusammenstellung der von uns isolierten, charakteristisch gefärbten Aluminiumbromidverbindungen hervor, denen wir noch die von Kohler beschriebenen Additionsprodukte des Acetylbenzols und Acetylmesitylens hinzufügen wollen:



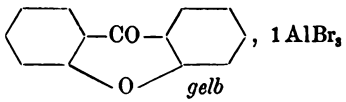
farblos



blaßgelb

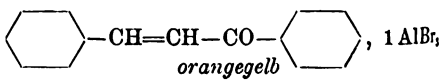


citronengelb



gelb

orangegelb

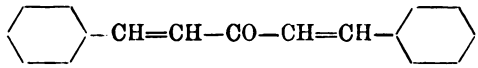


orangegelb

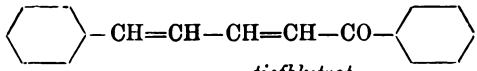
[1]) B. 32, 1549 (1899). [2]) Am. 27, 241 (1902).

[3]) Aluminiumbromid ist wegen seiner leichten Löslichkeit in den

Digitized by Google

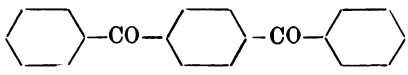


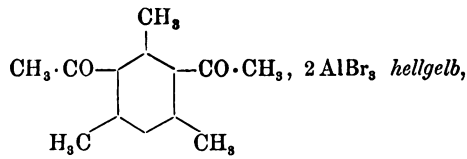
blutrot

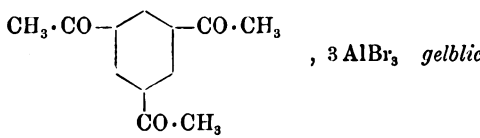


tiefblutrot

Von Polyketonen haben wir die beiden *Diketone*: Diacetylmesitylen[1]) und p-Dibenzoylbenzol und das *Triketon*: symm. Triacetylbenzol näher untersucht.[2]) Wir konnten die folgenden Additionsprodukte mit maximalem $AlBr_3$-Gehalt isolieren:







Aus ihrer Zusammensetzung und der Zusammensetzung der $AlBr_3$-Verbindungen der Monoketone ergibt sich ohne weiteres, daß die Zahl addierter Aluminiumbromidmoleküle mit der Zahl der in der organischen Komponente vorhandenen Ketogruppen übereinstimmt, ein Resultat, welches nur so gedeutet werden kann, *daß die gegen Aluminiumbromid wirksamen Restaffinitäten gesättigter und ungesättigter Ketone lokalisiert sind, und zwar an den Carbonylen.* Bei der weit-

---

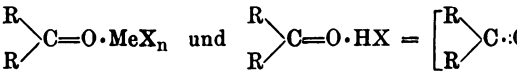
gebräuchlichen org. Lösungsmitteln zu solchen Versuchen viel besser geeignet als Aluminiumchlorid.

[1]) Vgl. hierzu auch Kohler, a. a. O.

[2]) Kohler hat schon 1900 auf Grund seiner Experimente darauf hingewiesen, daß die Zahl der Sauerstoffatome der organischen Komponente die Zahl der angelagerten Aluminiumbromidmoleküle bestimmt. Nach Walker und Spencer [Soc. 85, 1106 (1904)] soll ein derartiger Zusammenhang nicht bestehen.

Digitized by Google

gehenden Übereinstimmung zwischen den Aluminiumbromidverbindungen gesättigter und ungesättigter Ketone und den Verbindungen der letzteren mit Zinntetrachlorid und Überchlorsäure [1]) kann diese Schlußfolgerung verallgemeinert und auf zahlreiche weitere halochrome Verbindungen übertragen werden. Damit kommen wir aber für die Verbindungen R_2CO, MeX_n und R_2CO, HX zu den schon früher auf Grund zahlreicher Arbeiten aufgestellten Konstitutionsformeln:



die nunmehr völlig gesichert erscheinen. Formeln mit „molekularen Restaffinitäten", wie:

$$[R_2CO]MeX_n \quad \text{und} \quad [R_2CO]HX$$

lassen sich wohl nicht mehr aufrechterhalten.

Versuchsteil.

a) Verbindungen der Dibenzal-p-diacetylbenzolreihe.

1. *p-Diacetylbenzol.*

Nach Ingle [2]) sollen aus 10 g Terephtalyldimalonsäureester (dargestellt aus Terephtalylchlorid) etwa 2—3 g Diacetylbenzol, 3 g Acetylbenzoesäure und 2 g Terephtalsäure entstehen; die angegebene Menge an Diacetylbenzol konnte aber von uns nie erreicht werden. Aus 10 g Terephtaly*lchlorid* wurden in zahlreichen Versuchen, in denen die Verseifungsdauer des Terephtalyldimalonsäureesters zwischen $1^1/_2$ und 16 Stunden schwankte und die Verseifungstemperatur (Ölbadtemperatur) etwa 110—120° betrug, durchschnittlich höchstens 1,7 g Diacetylbenzol erhalten.

Wegen der schlechten Ausbeute an Keton versuchten wir, dasselbe aus Terephtalsäurenitril und Methylmagnesiumjodid zu gewinnen. Das Terephtalsäurenitril selbst wurde zunächst durch Umlagerung des p-Phenylendicarbylamins, dann aber mit besserer Ausbeute aus terephtalsaurem Blei durch trockne Destillation mit Rhodanblei erhalten. Ausgehend von 15 g Terephtalsäure entstanden so 2 g reines Nitril.

[1]) Auf das Verhalten *methoxyl*haltiger Ketone kommen wir in der nächsten Arbeit zurück.

[2]) Harry Ingle, Dissertation. München 1894.

Digitized by Google

Nun wurde aus 2,8 g Magnesiumspänen, die mit etwas Jod aktiviert waren, 14 g Jodmethyl und 40 ccm absolutem Äther eine Grignardlösung hergestellt und zu dieser 2 g Terephtalsäurenitril, aufgeschlämmt in 30 ccm absolutem Äther, gegeben. Das Gemisch wurde 2 Tage lang bei Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, dann mit Eisstückchen versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen der getrockneten ätherischen Schicht hinterblieb ein brauner, mit Krystallen des Diacetylbenzols durchsetzter Rückstand, aus dem sich das Keton beim Behandeln mit Ligroin herauslösen ließ. Die Verbindung bestand aus schönen farblosen Platten vom Schmelzp. 110—111°. Die Ausbeute betrug 2 g Nitril und 0,3 g Keton, ließ also wieder sehr zu wünschen übrig.

Als Ausgangsmaterial für die einzelnen Kondensationen diente im allgemeinen das nach Ingle erhaltene Keton.

2. *Dibenzal-p-diacetylbenzol* (I).

Man gibt zu einer warmen Lösung von 0,2 g p-Diacetylbenzol in 4 ccm absolutem Alkohol 0,6 g frisch destillierten Benzaldehyd und dann 4 Tropfen 10-proc. Natronlauge. Aus der langsam erkaltenden Lösung fällt beim Schütteln ein schwach gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und aus heißem Toluol umkrystallisiert wird. Kleine, strohgelbe Blättchen vom Schmelzp. 205,5 bis 207,5°. Reinausbeute 0,25 g. Fast unlöslich in Äther, in kaltem und heißem Alkohol; gut löslich in heißem Eisessig und in heißem Toluol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief orangefarben mit schön orangefarbenem Ablauf.[1])

8,433 mg Subst.: 26,211 mg CO_2, 4,037 mg H_2O.

$C_{24}H_{18}O_2$	Ber. C 85,17	H 5,36
	Gef. „ 84,77	„ 5,36.

Ein festes Perchlorat konnte mit 70-proc. wäßriger Überchlorsäure weder in alkoholischer noch in Eisessiglösung erhalten werden.

3. *Dianisal-p-diacetylbenzol* (II).

Zu einer warmen Lösung von 0,2 g p-Diacetylbenzol in 2 ccm Alkohol werden 0,33 g frisch destillierter Anisaldehyd und 2 Tropfen

[1]) Die H_2SO_4-Lsgg. enthalten stets $^1/_{30000}$ Mol Keton pro ccm.

Digitized by Google

10-proc. wäßrige Natronlauge gegeben. Es tritt sofort starke Gelbfärbung ein, worauf nach kurzem Schütteln ein gelber Niederschlag ausfällt, der nach 12 Stunden abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wird. Ausbeute an Rohprodukt 0,4 g. Aus heißem Toluol oder heißem Eisessig umkrystallisiert: feinkörniges, leuchtend gelb gefärbtes Krystallpulver vom Schmelzp. 212°. Fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, gut löslich in heißem Toluol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast undurchsichtig rotviolett gefärbt mit violettrotem Ablauf.

4,486 mg Subst.: 12,884 mg CO_2, 2,073 mg H_2O.

$C_{26}H_{22}O_4$	Ber.	C 73,37	H 5,57
	Gef.	„ 78,34	„ 5,17.

Perchlorat. Versetzt man die Lösung des Ketons in wenig gelinde erwärmtem Eisessig mit einem Überschuß von 70-proc. wäßriger Überchlorsäure, so färbt sie sich sofort intensiv dunkelrot-violett. Nach einigen Stunden krystallisiert dann im Exsiccator über Natronkalk das Perchlorat in schön ausgebildeten, violett-schwarzen Krystallen aus, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen.

5,968 mg Subst.: 1,768 mg AgCl.

$C_{26}H_{23}O_8Cl$	Ber.	Cl 7,10	Gef. Cl 7,33.

4. *Di-o-chlorbenzal-p-diacetylbenzol* (III).

Gibt man zu der abgekühlten Lösung von 0,2 g Diacetylbenzol in 4 ccm absolutem Alkohol 0,68 g o-Chlorbenzaldehyd und 4 Tropfen 10-proc. wäßrige Natronlauge, so fällt beim Schütteln das Kondensationsprodukt schön krystallinisch aus. Aus siedendem Xylol umkrystallisiert: schwach gelb gefärbtes, fein krystallinischen Pulver vom Schmelzp. 251°; Reinausbeute 0,2 g. Fast unlöslich in Äther, kaltem Benzol und kaltem Alkohol, gut löslich in heißem Eisessig. Farbe der H_2SO_4-Lösung orangerot; Ablauffarbe orange. Diese Farben sind weniger tief als die Lösungsfarben der Dibenzalverbindung.

5,632 mg Subst.: 3,629 mg AgCl.

$C_{24}H_{16}O_2Cl_2$	Ber.	Cl 17,42	Gef. Cl 15,94.

Der Chlorgehalt ist also etwas zu tief, ein Zeichen, daß dem Dichlorbenzalkörper ein wenig Mono-chlorbenzalkörper beigemischt ist. Durch Anlagerung von Xylol kann der zu tiefe Chlorgehalt nicht bedingt sein, da die Substanz beim Erhitzen bis in die Nähe des Schmelzpunktes keine Gewichtsabnahme zeigt.

b) Verbindungen der Benzal-acetylbenzoesäurereihe.

Für die Darstellung der Benzal-p-acetylbenzoesäure und ihrer Derivate kann man direkt die rohe p-Acetyl-benzoesäure verwenden, die bei der Synthese des p-Diacetylbenzols nach Ingle als Neben-

Digitized by Google

produkt abfällt. Durch Reinigung über das Natriumsalz und mehrfaches Umkrystallisieren aus kochendem Wasser erhält man die Säure in prachtvoll glänzenden, schneeweißen Nädelchen vom Schmelzp. 210°. R. Meyer[1]) gibt den Schmelzpunkt zu 200°, Rupe und Steinbach[2]) zu 205° an.

3,326 mg Subst.: 8,005 mg CO_2, 1,520 mg H_2O.

$C_9H_8O_3$	Ber.	C 65,81	H 4,91
	Gef.	„ 65,64	„ 5,11.

1. *Benzal-p-acetylbenzoesäure.*[3])

Zur warmen Lösung von 0,5 g roher p-Acetylbenzoesäure in 10-proc. wäßriger Natronlauge werden 0,33 g Benzaldehyd gegeben; es scheidet sich dann beim Schütteln das Natriumsalz des Kondensationsproduktes in gallertartiger Form aus. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure entsteht die freie Säure, die aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Schwachgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 234°; Reinausbeute 0,5 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schön rotorange gefärbt; Ablauffarbe orangegelb. Ein Perchlorat darzustellen, gelang auf die übliche Art und Weise nicht.

3,685 mg Subst.: 10,180 mg CO_2, 1,620 mg H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$	Ber.	C 76,17	H 4,80
	Gef.	„ 75,90	„ 4,96.

2. *Anisal-p-acetylbenzoesäure.*

Analog wie die Verbindung 1 aus 0,5 g p-Acetylbenzoesäure und 0,42 g Anisaldehyd (das Natriumsalz ist auch hier gallertartig); aus siedendem Alkohol umkrystallisiert: Feine, gelbe Sternchen vom Schmelzp. 223°; Reinausbeute 0,4 g. Wenig löslich in Äther, gut löslich in Benzol und heißem Alkohol und Eisessig. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure tief blutrot; Ablauf orangefarben.

3,370 mg Subst.: 8,900 mg CO_2, 1,590 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_4$	Ber.	C 72,32	H 5,00
	Gef.	„ 72,03	„ 5,30.

Perchlorat. Darstellung wie üblich. Schokoladenfarbige Krystalle, die beim Erhitzen verpuffen.

4,190 mg Subst.: 1,562 mg AgCl.

$C_{17}H_{15}O_8Cl$ Ber. Cl 11,06 Gef. Cl 11,05.

3. *o-Chlorbenzal-p-acetylbenzoesäure.*

Darstellung aus 0,5 g p-Acetylbenzoesäure und 0,43 g o-Chlorbenzaldehyd wie bei Versuch 1 (gallertartiges Natriumsalz). Aus

[1]) A. 219, 260 (1883). [2]) B. 43, 3466 (1910).

Digitized by Google

siedendem Alkohol umkrystallisiert: Feine, gelbe Sternchen oder Nädelchen vom Schmelzp. 214—215°; Reinausbeute 0,5 g. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol, gut löslich in Alkohol und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst orangefarben mit tief gelbem Ablauf.

8,246 mg Subst.: 4,115 mg AgCl.

$C_{16}H_{11}O_3Cl$ Ber. Cl 12,37 Gef. Cl 12,35.

Ein festes Perchlorat ließ sich auf die übliche Art nicht darstellen. Das aus der $HClO_4$-haltigen Eisessiglösung des Ketons isolierte Produkt war unverändertes Ausgangsmaterial.

2,787 mg Subst.: 1,406 mg AgCl.

Gef. Cl 12,48.

4. *p-Dimethylaminobenzal-p-acetylbenzoesäure.*

Man löst unter Erwärmen 0,5 g Acetylbenzoesäure und 0,46 g Dimethylaminobenzaldehyd in 10-proc. wäßriger Natronlauge, läßt das Reaktionsgemisch langsam erkalten und schüttelt gut durch. Abscheidung eines zunächst öligen, allmählich erstarrenden, rotbraunen Salzes, das abgesaugt und in wäßriger Aufschlämmung mit verdünnter, warmer Essigsäure in die freie Säure übergeführt wird. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert: Prachtvoll glänzende, rotbraune Nädelchen, die bei 248° schmelzen; Reinausbeute 0,3 g, mit grüner Fluorescenz wenig löslich in Äther; schwer löslich in Benzol, ziemlich gut löslich in Alkohol und Eisessig. Farbe in konz. Schwefelsäure tief grünstichig gelb; Ablauffarbe, grünstichig gelb.

4,646 mg Subst.: 0,206 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,74 Gef. N 5,09.

c) Verbindungen der Dibenzal-diacetyl-mesitylenreihe.

Als Ausgangsmaterial diente das nach dem Verfahren von V. Meyer[1]) dargestellte Diacetylmesitylen. Ausbeute aus 0,5 g Mesitylen 2 g reines Diacetylmesitylen. Aus Ligroin umkrystallisiert: Farblose Prismen vom Schmelzp. 46°.

1. *Dibenzal-diacetylmesitylen* (IV).

Man fügt zu 0,3 g Diacetylmesitylen, gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, 0,63 g frisch destillierten Benzaldehyd und 2 Tropfen 10-proc. wäßrige Natronlauge und erwärmt das Reaktionsgemisch gelinde auf dem Wasserbad. Beim langsamen Abkühlen fällt das Kondensationsprodukt meist

[1]) B. 22, 1413 (1896).

Digitized by Google

als gelblich-weiße, krystallinische Masse aus, oft aber auch als Öl, welches erst beim fortgesetzten Schütteln des Gemisches allmählich erstarrt. Aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert: Gelblich-weiße Schuppen vom Schmelzp. 135°. Reinausbeute 0,4 g. Fast unlöslich in Äther, gut löslich in Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure tief grünstichig gelb; Ablauffarbe ebenso. Ein festes Perchlorat ließ sich auf die übliche Art nicht erhalten.

9,029 mg Subst.: 28,123 mg CO_2, 5,317 mg H_2O.

$C_{27}H_{24}O_2$	Ber.	C 85,23	H 6,36
	Gef.	„ 84,95	„ 6,59.

2. *Di-p-tolylal-diacetylmesitylen* (V).

Man gibt zu der warmen Lösung von 0,2 g Diacetylmesitylen und 0,47 g frisch destilliertem p-Tolylaldehyd (4 fach molekulare Menge) 3 Tropfen 10-proc. wäßrige Natronlauge. Beim Erkalten scheidet sich dann das Kondensationsprodukt zunächst als Öl ab, welches erst nach tagelangem Stehen im Eisschrank erstarrt. Krystallisiert aus siedendem absolutem Alkohol in feinen, schwachgelb gefärbten, sternchenförmigen Krystallen, die $^1/_2$ Molekül Alkohol enthalten. Die Substanz schmilzt bei 97°, wobei der angelagerte Alkohol in kleinen Bläschen entweicht. Reinausbeute 0,13 g. Gut löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig usw. Löst sich in konz. Schwefelsäure tiefgelb mit tiefgelbem Ablauf.

Alkoholhaltige Substanz.

0,1650 g Subst. verloren beim Erhitzen auf Schmelztemperatur 0,0064 g an Gewicht.

$C_{29}H_{28}O_2$, $^1/_2$ C_2H_5OH Ber. Alkohol 3,33 Gef. Alkohol 3,88.

Alkoholfreie Substanz.

6,384 mg Subst.: 19,925 mg CO_2, 3,947 mg H_2O.

$C_{29}H_{28}O_2$	Ber.	C 85,26	H 6,91
	Gef.	„ 85,12	„ 6,91.

3. *Dianisal-diacetylmesitylen* (VI).

Fügt man zu einer Lösung von 0,2 g Diacetylmesitylen und 0,54 g frisch destilliertem Anisaldehyd in einigen Kubikzentimetern absolutem Alkohol 4 Tropfen 10-proc. wäßrige Natronlauge und erwärmt gelinde auf dem Wasserbad, so tritt Gelbfärbung ein. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Kondensationsprodukt meist ölig ab und erstarrt erst nach mehreren Tagen. Aus siedendem Alkohol krystallisiert die Verbindung mit $^1/_2$ Molekül C_2H_5OH in festen, harten Warzen

Digitized by Google

vom Schmelzp. 105—106°, aus siedendem Benzol mit $^1/_2$ Molekül Benzol in schönen, schwach gelb gefärbten, zusammengewachsenen Täfelchen vom Schmelzp. 93°. Beim Schmelzen entweichen die angelagerten Lösungsmittelmoleküle in kleinen Bläschen. Reinausbeute 0,15 g. Fast unlöslich in Äther, gut löslich in Alkohol, Benzol und heißem Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schön orangefarben mit gelborangem Ablauf.

Alkoholhaltige Substanz.

0,1515 g Subst. gaben beim Erhitzen auf Schmelztemperatur einen Gewichtsverlust von 0,0061 g.

7,644 mg Subst.: 21,672 mg CO_2, 4,637 mg H_2O.

$C_{29}H_{28}O_4$, $^1/_2C_2H_5OH$	Ber.	C 77,73	H 6,76	C_2H_5OH	4,97
	Gef.	„ 77,34	„ 6,79	„	4,03.

Benzolhaltige Substanz.

7,489 mg Subst.: 21,926 mg CO_2, 4,238 mg H_2O.

$C_{29}H_{28}O_4$, $^1/_2C_6H_6$	Ber.	C 80,12	H 6,52
	Gef.	„ 79,85	„ 6,33.

Perchlorat.

Gibt man zu einer Lösung des Ketons in möglichst wenig Eisessig einen Überschuß an 70-proc. wäßriger Überchlorsäure, so wird die Flüssigkeit sofort schön orangefarben. Im Exsiccator über Natronkalk krystallisiert nach einigen Stunden das Perchlorat in schön ausgebildeten, zinnoberroten Krystallen aus, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen. An der Luft zieht das Perchlorat Wasser an und färbt sich gelb; über Phosphorpentoxyd kehrt die alte Farbe zurück.

4,482 mg Subst.: 2,002 mg AgCl.

$C_{29}H_{28}O_4$, $2HClO_4$	Ber.	Cl 11,06	Gef. Cl 11,05.

4. *Di-o-chlorbenzal-diacetylmesitylen* (VIII).

Darstellung aus 0,3 g Diacetylmesitylen, 0,84 g o-Chlorbenzaldehyd und 3 Tropfen 10-proc. wäßriger Natronlauge in 7 ccm absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Ausscheidung kleiner, schwach gelb gefärbter, sternchenförmiger Krystalle vom Schmelzpunkt 153°, die aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt der reinen Verbindung 161°; Ausbeute an Reinprodukt 0,55 g. Fast unlöslich in Äther, gut löslich in heißem Eisessig, heißem Benzol und heißem Alkohol. Die Halochromiefarbe mit konz. Schwefelsäure ist etwas tiefer als die der chlorfreien Grundverbindung.

6,371 mg Subst.: 3,992 mg AgCl.

$C_{27}H_{22}O_2Cl_2$	Ber.	Cl 15,78	Gef. Cl 15,51.

Ein festes Perchlorat war nicht zu fassen.

Digitized by Google

5. *Di-p-chlorbenzal-diacetylmesitylen* (IX).

Darstellung aus 0,3 g Diacetylmesitylen, 0,84 g p-Chlorbenzaldehyd und 2 Tropfen 10-proc. wäßriger Natronlauge in 2 ccm absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach wenigen Minuten Abscheidung der Verbindung. Aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert: blaßgelbe Krystalle vom Schmelzp. 116°; Reinausbeute 0,6 g. Fast unlöslich in Äther, gut löslich in heißem Alkohol, heißem Benzol und heißem Eisessig. Halochromiefarbe identisch mit der der o-Chlorverbindung.

8,995 mg Subst.: 5,798 mg AgCl.

$C_{27}H_{22}O_2Cl_2$ Ber. Cl 15,78 Gef. Cl 15,95.

Perchlorat.

Darstellung wie üblich in Eisessiglösung. Gelbgraue Krystalle, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen. Trocknen über Natronkalk.

Probe I. 6,300 mg Subst.: 4,626 mg AgCl. — Probe II. 7,300 mg Subst.: 5,308 mg AgCl.

$C_{27}H_{22}O_2Cl_2$, $HClO_4$, $2H_2O$.

Ber. Cl 18,17 Gef. Cl I. 18,16 II. Cl 17,99.

6. *Di-p-dimethylaminobenzal-diacetylmesitylen* (VII).

Löst man 0,1 g Keton und 0,3 g Dimethylaminobenzaldehyd unter gelindem Erwärmen in 7 ccm absolutem Alkohol und gibt 2 Tropfen 10-proc. wäßrige Natronlauge hinzu, so färbt sich die tiefrote Lösung dunkelgrün. Nach etwa 5 Stunden Abscheidung feiner, grüner Nädelchen; Waschen mit Alkohol. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. feine, olivgrüne, seidenartige Nädelchen; aus Benzol: kleine, derbe Krystalle von gelbstichig-grüner Farbe. Schmelzp. 234°. Reinausbeute 0,12 g. Fast unlöslich in Äther, sehr gut löslich in heißem Alkohol, heißem Eisessig und heißem Benzol. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelbbraun, Ablauffarbe grüngelb.

8,612 mg Subst.: 0,450 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_2$ Ber. N 6,01 Gef. N 6,08.

Perchlorat.

Das Aminoketon löst sich in wenig 70-proc. wäßriger Überchlorsäure mit tief braunstichig grüner Farbe. Nach einigen Stunden krystallisiert aus der Lösung im Natronkalkexsiccator das Perchlorat in feinen, gelblichen Nädelchen aus, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen.

0,0767 g Subst. (Schmelzen mit Soda, Titrieren mit Silbernitrat): 6,01 Proc. Cl.

$C_{31}H_{34}O_2N_2$, $HClO_4$ Ber. Cl 6,25.

Digitized by Google

d) Aluminiumbromidverbindungen der Ketone.

Über die zur Reindarstellung der überaus feuchtigkeitsempfindlichen Aluminiumbromidverbindungen angewandte Apparatur werden nähere Angaben in der folgenden Arbeit über die Aluminiumbromidverbindungen methoxylierter Ketone gemacht.

1. *Biphenyl-p-tolylketon + Aluminiumbromid.*

Dieses Keton wurde uns in freundlicher Weise von Herrn Prof. Dilthey zur Verfügung gestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 129°.

Bei der Darstellung der Additionsverbindung muß stets ein kleiner Überschuß an Keton vorhanden sein, da sich sonst leicht Schmieren bilden. Man filtriert daher zu einer Lösung von 1,08 g Biphenyltolylketon in etwas absolutem Benzol, die absolut benzolische Lösung von 1,06 g Aluminiumbromid. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und scheidet bald das Additionsprodukt in schönen Krystallen ab. Citronengelbe, glänzende Nädelchen, die sich in kaltem Benzol mäßig, in warmem Benzol reichlich lösen. Fast unlöslich in Petroläther; aus heißem Benzol umkrystallisierbar.

0,5716 g Subst. gaben 0,0551 g Al_2O_3 und verbrauchten 28,0 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Faktor für Brom 0,92534).

$C_{20}H_{16}O$, 1 $AlBr_3$	Ber.	Al 5,03	Br 44,48
	Gef.	„ 5,11	„ 41,25.

Al : Br = 1 : 2,74.

2. *Xanthon + Aluminiumbromid.*[1])

Das aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisierte Xanthon schmolz nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank bei 174°.

Man filtriert zu einer Lösung von 1,5 g Xanthon in heißem, absolutem Benzol eine benzolische Lösung von 2,0 g Aluminiumbromid. Es scheiden sich sehr bald blaßgelbe Krystallnadeln aus, die aus siedendem Benzol umkrystallisiert werden und dann schöne, lange Krystalle bilden. Die Krystalle sind benzolhaltig; mit Wasser bilden sich kleine Benzoltröpfchen. Beim Erhitzen im Vakuum auf 100—110°

[1]) Vgl. hierzu E. P. Kohler, a. a. O.

Digitized by Google

zerfallen die Krystalle unter Abgabe von Benzol zu einem gelblichen Pulver.

Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz.

0,5336 g Subst. gaben 0,0525 g Al_2O_3 und verbrauchten 28,02 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Faktor für Brom 0,92534).

$C_{13}H_8O_2$, 1 $AlBr_3$, 1 C_6H_6	Ber.	Al 5,01	Br 44,32
	Gef.	„ 5,22	„ 44,22.

Al : Br = 1 : 2,87.

Bei 100° im Vakuum getrocknete Substanz.

0,3116 g Subst. gaben 0,0360 g Al_2O_3 und verbrauchten 17,55 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Faktor für Brom 0,94570).

$C_{13}H_8O_2$, 1 $AlBr_3$	Ber.	Al 5,85	Br 51,80
	Gef.	„ 6,13	„ 49,71.

Al : Br = 1 : 2,77.

Alle Versuche, eine Verbindung des Xanthons mit *zwei* Molekülen Aluminiumbromid zu erhalten, schlugen fehl. Als auf 1 Molekül Keton $2^1|_2$ Moleküle Aluminiumbromid genommen wurden (als Lösungsmittel diente Ligroin), entstand ein Öl, das nach einigem Schütteln krystallinisch erstarrte. Nach der Analyse hatte sich, trotz des Überschusses an Aluminiumbromid, wieder die Verbindung 1 : 1 gebildet.

0,4581 g Subst.: 0,0546 g Al_2O_3, 0,5597 g AgBr.

$C_{13}H_8O_2$, 1 $AlBr_3$	Ber.	Al 5,85	Br 51,80
	Gef.	„ 6,32	„ 51,99.

Al : Br = 1 : 2,79.

3. *Benzalacetophenon + Aluminiumbromid.*

Man löst 0,72 g Aluminiumbromid in 20—30 ccm absolutem Benzol, filtriert bei Feuchtigkeitsabschluß und gibt zum Filtrat 0,65 g Chalkon (Schmelzp. 58°), gelöst in 30 ccm absolutem Benzol. Ein Überschuß an Aluminiumbromid ist zu vermeiden, da ein solcher das Auskrystallisieren der Verbindung verhindert. Es scheiden sich schöne, orangegelbe Nadeln aus, die aus reinem Benzol oder aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert werden. Aufbewahrung der Krystalle im Vakuum bei Zimmertemperatur.

0,2650 g Subst. gaben 0,0295 g Al_2O_3 und verbrauchten 15,70 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Faktor für Brom 0,92534).

$C_{15}H_{12}O$, 1 $AlBr_3$	Ber.	Al 5,71	Br 50,48
	Gef.	„ 5,90	„ 49,89.

Al : Br = 1 : 2,87.

Digitized by Google

4. *Dibenzalaceton + Aluminiumbromid.*[1])

Das Additionsprodukt ist bei Anwesenheit eines Überschusses an Aluminiumbromid leicht in Benzol löslich. Man verwendet daher bei seiner Darstellung zweckmäßig etwas mehr als 1 Mol Keton auf 1 Mol Aluminiumbromid. — Man fügt zu einer Lösung von 0,88 g Aluminiumbromid in etwa 30 ccm absolutem Benzol eine Lösung von 0,88 g Dibenzalaceton (Schmelzp. 112°) in 30 ccm Benzol. Nach beendeter Zugabe des Ketons krystallisiert die gesuchte Verbindung in blutroten Nadeln aus, die aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert werden können. Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur.

0,2560 g Subst. gaben 0,0268 g Al_2O_3 und verbrauchten 14,30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Faktor für Brom 0,92534).

$C_{17}H_{14}O$, 1 $AlBr_3$	Ber.	Al 5,41	Br 47,86
	Gef.	„ 5,55	„ 47,04.

Al : Br = 1 : 2,87.

5. *Cinnamylidenacetophenon + Aluminiumbromid.*

Man filtriert zu einer Lösung von 2 g Keton[2]) (Schmelzp. 103°) in heißem absolutem Benzol eine heiße Benzollösung von 3 g Aluminiumbromid. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich anfangs dunkel orange, wird dann plötzlich tiefrot und scheidet eine große Menge kleiner, blutroter, glänzender Nädelchen ab. Sie werden aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert und 3 Stunden lang im Vakuum bei 110° getrocknet.

0,2711 g Subst. gaben 0,0293 g Al_2O_3 und verbrauchten 14,60 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Faktor für Brom 0,94570).

$C_{17}H_{14}O$, 1 $AlBr_3$	Ber.	Al 5,41	Br 47,86
	Gef.	„ 5,73	„ 47.53.

Al : Br = 1 : 2,81.

6. *p-Dibenzoylbenzol + Aluminiumbromid.*

Darstellung des Ketons aus Terephtalylchlorid und Benzol nach der Methode von Friedel-Crafts. Schmelzpunkt des reinen Ketons 160°.

Man gibt zunächst zu einer Lösung von 0,85 g Keton in etwa 50 ccm warmem, absolutem Benzol so viel einer absolut benzolischen Lösung von 2 g Aluminiumbromid, daß ein geringer krystallinischer Niederschlag entsteht;

[1]) Vgl. hierzu E. P. Kohler, a. a. O.
[2]) Scholtz, B. 28, 1730 (1895).

Digitized by Google

dieser enthält alle Verunreinigungen und wird daher abfiltriert. Dann wird das Filtrat zum Rest der Aluminiumbromidlösung gegeben. Es fällt ein grober, krystallinischer Niederschlag aus, der im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. — Die Verbindung ist in siedendem Benzol und siedendem Schwefelkohlenstoff so schwer löslich, daß sie nicht umkrystallisiert werden kann. Bei der Zersetzung mit Wasser scheiden sich kleine Benzoltröpfchen ab.

0,7315 g Subst. gaben 0,0848 g Al_2O_3 und verbrauchten 43,20 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Faktor für Brom 0,92534).

$C_{20}H_{14}O_2$, $2\,AlBr_3$, $1\,C_6H_6$	Ber.	Al 6,04	Br 53,41
	Gef.	„ 6,15	„ 49,73.

Al : Br = 1 : 2,74.

7. *Diacetylmesitylen + Aluminiumbromid.*

Man filtriert tropfenweise unter dauerndem Umschütteln zu einer Lösung von 1,2 g Keton (Schmelzp. 76°) in absolutem Schwefelkohlenstoff eine Schwefelkohlenstofflösung von 3,2 g Aluminiumbromid. Der zunächst ölige Niederschlag erstarrt allmählich krystallinisch. Er wird aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther in der Hitze umkrystallisiert und bildet dann schwach rötlichgelbe Nädelchen, die im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet werden.

0,2816 g Subst. gaben 0,0414 g Al_2O_3 und verbrauchten 21,70 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Faktor für Brom 0,92534).

$C_{13}H_{16}O_2$, $2\,AlBr_3$	Ber.	Al 7,35	Br 64,99
	Gef.	„ 7,80	„ 64,89.

Al : Br = 1 : 2,82.

8. *s-Triacetylbenzol + Aluminiumbromid.*

Man versetzt eine heiße, absolute Benzollösung von 1 g Triacetylbenzol[1]) (Schmelzp. 163°) mit der filtrierten, heißen Benzollösung von 4 g Aluminiumbromid. Das Additionsprodukt bleibt zunächst in Lösung, krystallisiert aber aus, sobald sich durch dauerndes Schütteln der Flüssigkeit Krystallkeime gebildet haben. Flache, blaßgelbe Nadeln, die in siedendem Benzol und siedendem Schwefelkohlenstoff

[1]) Dargestellt nach Claisen u. Stylos, B. 21, 1145 (1888).

Digitized by Google

schwer löslich sind; sie werden im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,2224 g Subst. gaben 0,0360 g Al_2O_3 und verbrauchten 19,3 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Faktor für Brom 0,90646).

$C_{12}H_{12}O_3$, $3AlBr_3$	Ber.	Al 8,09	Br 71,59
	Gef.	„ 8,58	„ 69,97.

Al : Br = 1 : 2,76.

Verhalten methoxylhaltiger Verbindungen gegen Aluminiumbromid;

von *P. Pfeiffer* und *E. Haack.*

Mit 2 Figuren im Text.

In den bisherigen Arbeiten von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern über Halochromieerscheinungen sind besonders eingehend die Verbindungen zahlreicher Ketone mit *Überchlorsäure* und *Zinntetrachlorid* untersucht worden. In diesen Verbindungen ist der Addend an den Carbonyl*sauerstoff* gebunden, ganz unabhängig davon, ob das zugrunde liegende Keton gesättigt oder ungesättigt ist und ob es Methoxyle enthält oder nicht. Die Äthylenlücken und die Methoxyle kommen, wenigstens in den krystallisierten halochromen Verbindungen, als Anlagerungsstellen nicht in Betracht. Auch ist die Annahme der gegenseitigen Bindung der Komponenten durch molekulare Affinitätsfelder sicher unzutreffend.

Es mußte nun nahe liegen, die bei den Überchlorsäure- und Zinntetrachloridverbindungen erhaltenen Resultate zu verallgemeinern und auf sämtliche Säure- und Metallsalzverbindungen der Ketone zu übertragen. Das ist in der Tat geschehen, bei den Säureverbindungen wohl mit Recht; denn es handelt sich bei ihnen ja stets um die

Digitized by Google

Bindung des *sauren Wasserstoffs* an die organische Komponente, also um einen und denselben prinzipiellen Vorgang. Tatsachen, die dieser Auffassung widersprechen, sind, soweit wir sehen, bisher noch nicht bekannt geworden.

Nicht so selbstverständlich ist es, daß sich alle *Metallsalz*verbindungen der Ketone einem und demselben Prinzip fügen; bei der stark individuellen Natur der einzelnen Metalle ist es durchaus möglich, daß das eine oder andere Metallzalz nicht nur Affinität zu den Carbonylen, sondern auch zu den Methoxylen oder den Äthylenlücken hat, ja vielleicht sogar diese bei der Bindung bevorzugt.

Daß in der Tat die Resultate über das Verhalten der Ketone gegen Zinntetrachlorid von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern zu sehr verallgemeinert worden sind, zeigen unsere Untersuchungen über die Aluminiumbromidverbindungen der *Phenolmethyläther* und der *Methoxyketone*, die gleichzeitig einen wesentlichen Beitrag zur Theorie der Entmethylierung geben.

Aluminiumbromidverbindungen von *Phenolmethyläthern* sind bisher kaum bekannt. In der Literatur findet sich nur die Verbindung von *Anisol* und $AlBr_3$ (1 Mol) beschrieben. An dieses von Kohler[1]) dargestellte Additionsprodukt knüpfen unsere Untersuchungen an. Wir stellten zunächst fest, daß in den Verbindungen der Phenolmethyläther die Aluminiumbromidmoleküle *einzeln* an die Methoxyle gebunden sind. Denn der *β-Naphtolmethyläther* addiert, ebenso wie der Methyläther des Phenols, nur *ein* Molekül Aluminiumbromid, während *Hydrochinondimethyläther* mit seinen zwei Methoxygruppen Verbindungen mit einem und mit *zwei* Molekülen Aluminiumbromid gibt.

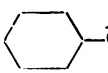
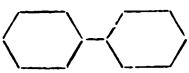
Die Konstitutionsformeln dieser Additionsprodukte sind zweifellos gemäß I zu schreiben[2]):

---

[1]) Am. 27, 241 (1902).

[2]) Nach Kohler sind die von ihm untersuchten Molekülverbindungen des Aluminiumbromids im allgemeinen *bimolekular*; eine Berücksichtigung dieser Tatsache ist für unsere Zwecke nicht notwendig. Wir wollen die Formeln so einfach wie möglich schreiben.

Digitized by Google

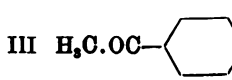
I  II 3 

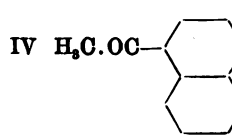
da als sicher angenommen werden muß, daß sich das Aluminiumatom, kraft seiner großen Affinität zum Sauerstoff, an den *Sauerstoff* des Methoxyls bindet.

Eine anomale Zusammensetzung besitzt die $AlBr_3$-Verbindung des *p-Methoxydiphenyls* (II); in ihr kommen auf drei Moleküle Äther nur 2 Moleküle Aluminiumbromid; es wird also hier aus unbekannten Gründen das normale Verhältnis 1:1 nicht ganz erreicht. Weitere Verbindungen dieser Art haben wir nicht aufgefunden.

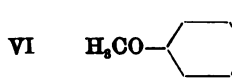
Die *methoxylfreien*, gesättigten und ungesättigten Ketone addieren nach den Ausführungen der vorigen Mitteilung auf je ein Carbonyl 1 Molekül $AlBr_3$; es war also zu erwarten, daß die *Methoxyketone*, da ja sowohl die Methoxyle wie die Carbonyle Additionsvermögen besitzen, im Maximum soviele Aluminiumbromidmoleküle anlagern würden, als Methoxyle und Carbonyle vorhanden sind. Daß ist nun wirklich der Fall, ein schöner Beweis für die Zweckmäßigkeit unserer Lokalisationstheorie.

Die folgende Zusammenstellung der von uns dargestellten Maximaltypen der $AlBr_3$-Verbindungen methoxylierter, gesättigter und ungesättigter Ketone, in der auch die Formeln der entsprechenden methoxylfreien Verbindungen enthalten sind, möge das Gesagte erläutern:

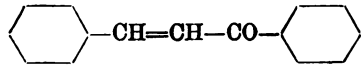
III  *farblos*,

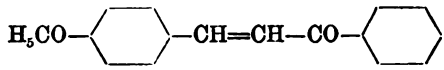
IV  *gelb*,

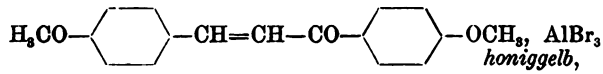
V , 1 $AlBr_3$ *orange*,

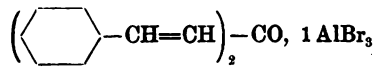
VI  , 2 $AlBr_3$ *tiefgelb*,

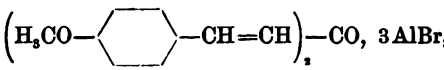
Digitized by Google

VII  , $1AlBr_3$ *orangerot*,

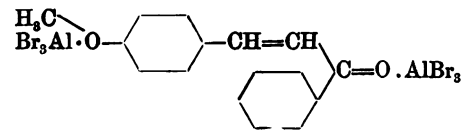
VIII  , $2AlBr_3$ *honiggelb*,

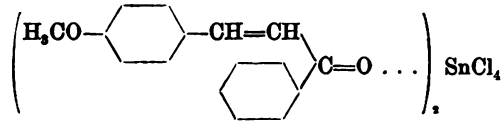
IX  , $AlBr_3$ *honiggelb*,

X  , $1AlBr_3$ *blutrot*,

XI  , $3AlBr_3$ *honiggelb*.

Sehr einfach gestaltet sich die konstitutionelle Formulierung dieser Additionsprodukte, indem jedes Sauerstoffatom je ein Aluminiumbromidmolekül bindet, z. B. gemäß XII:

XII 

XIII 

Stellen wir dieser Formel die Formel der entsprechenden $SnCl_4$-Verbindung gegenüber (XIII), so tritt der charakteristische Unterschied zwischen den $AlBr_3$- und den $SnCl_4$-Verbindungen der Methoxyketone scharf hervor. Zinntetrachlorid vermag sich nur an den *Carbonyl*sauerstoff der Methoxyketone anzulagern, während Aluminiumbromid sowohl den *Carbonyl*sauerstoff wie den *Methoxyl*sauerstoff absättigt. Dieses große Additionsvermögen des Aluminiumbromids ist wohl auf die besonders starke Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff zurückzuführen, die sich sowohl bei der Hauptvalenz- wie bei der Nebenvalenzsättigung äußert.

Es wird von großem Interesse sein, die einzelnen Metallsalze daraufhin zu untersuchen, inwieweit sie dem Zinn-

Digitized by Google

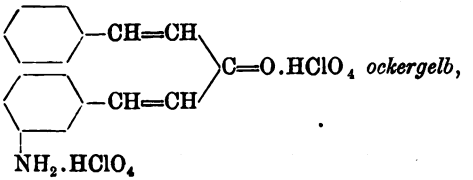
tetrachlorid oder aber dem Aluminiumbromid entsprechen. Auch erhebt sich die Frage, ob Metallsalze existieren (wir denken hier an $PtCl_2$, CuCl usw.), die sich nicht an die Carbonyle und Methoxyle, sondern an die Äthylenlücken anlagern. Jedenfalls wird sich herausstellen, daß die Nebenvalenzbetätigungen der Metallsalze viel mannigfaltiger und spezifischer sind, als man allgemein angenommen hat.

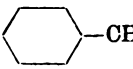
Wenn wir unter den halochromen Verbindungen der Ketone nach einer weitgehenden Parallele zu unseren Aluminiumbromidverbindungen suchen, so finden wir sie unter den *Perchloraten* der *Aminoketone.* Ebenso wie bei den $AlBr_3$-Verbindungen die maximale Zahl addierter Aluminiumbromidmoleküle durch die Zahl vorhandener Carbonyle und Methoxyle bestimmt ist, so ist in den maximalen Typen der Perchlorate die Zahl angelagerter Überchlorsäuremoleküle gleich der Summe von Carbonylen und Aminogruppen.

Zu dieser zunächst rein formalen Analogie kommt dann noch eine schöne Übereinstimmung in den halochromen Eigenschaften. Wie sich aus der letzten Tabelle ergibt, sind die $AlBr_3$-Verbindungen der methoxylierten Ketone immer weniger tieffarbig als die $AlBr_3$-Verbindungen der entsprechenden methoxylfreien Ketone. Das ist recht bemerkenswert, denn es wäre zu erwarten gewesen, daß die Farben beider Verbindungsreihen weitgehend übereinstimmen würden, indem ja durch die Anlagerung von $AlBr_3$ an das Methoxyl dessen bathochrome Wirkung mehr oder weniger aufgehoben werden muß. Wir beobachten aber über diesen nivellierenden Effekt hinaus eine ausgesprochene *hypsochrome* Wirkung der Gruppe $-\overset{CH_3}{\overset{/}{O}}\cdot AlBr_3$. Die hypsochrome Wirkung dieses Restes findet nun ihre Parallele in der entsprechenden Wirkung des Restes $-N(CH_3)_2\cdot HClO_4$ bei den Perchloraten, wie sich ohne weiteres aus der folgenden Gegenüberstellung ergibt:

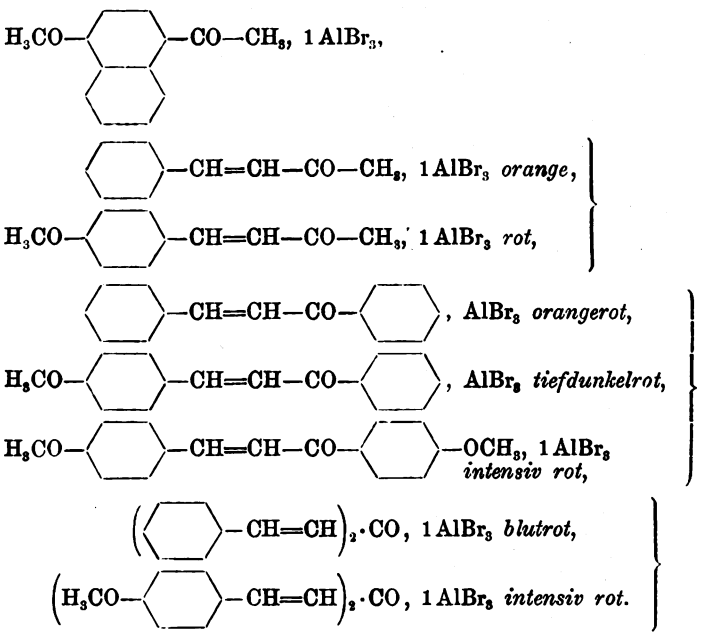
$$\left(\langle\bigcirc\rangle\!-\!CH\!=\!CH\right)_3\!:C\!=\!O\,.\,HClO_4\ \textit{gelbrot},$$

Digitized by Google



$\left(ClO_4H.(H_3C)_2N-\right.$  $\left.-CH=CH\right)_2 : C=O.HClO_4$ *hellgelb.*

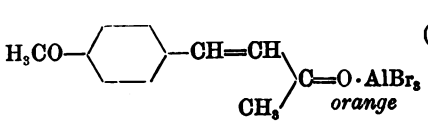
Außer den bisher betrachteten *Grenz*verbindungen der Methoxyketone mit Aluminiumbromid bestehen auch noch zahlreiche *aluminiumbromidärmere* Verbindungen; wir wollen sie im folgenden zusammenstellen, indem wir auch hier die $AlBr_3$-Verbindungen entsprechender methoxylfreier Ketone hinzufügen:



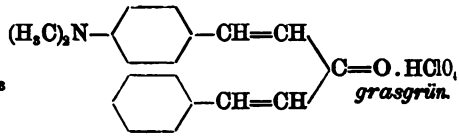
Wir entnehmen dieser Tabelle, daß jedesmal die $AlBr_3$-Verbindung des methoxylhaltigen Ketons tieferfarbig als die $AlBr_3$-Verbindung des entsprechenden methoxylfreien Ketons ist, so daß also dem Methoxyl eine ausgesprochen

Digitized by Google

bathochrome Wirkung zukommt. Das ist aber nur dann verständlich, wenn die Methoxyle *frei* in den Additionsprodukten vorhanden, die $AlBr_3$-Moleküle mithin an die Carbonyle gebunden sind, entsprechend der Konstitutionsformel I, die ganz der Formel II eines Aminoketon-monoperchlorats an die Seite zu stellen ist, bei dem die Aminogruppe stark farbvertiefend wirkt:



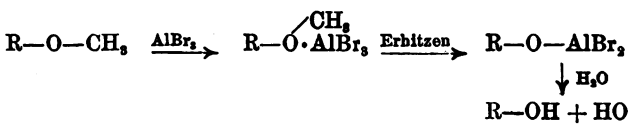
I



II

Nach diesen Erfahrungen über das Verhalten der Methoxyketone gegen Aluminiumbromid kommen wir zu dem Resultat, daß die erste Phase der $AlBr_3$-Addition ganz der Anlagerung von $SnCl_4$ entspricht: Bindung des Addenden an den Carbonylsauerstoff unter starker Farbvertiefung. Während dann aber jede weitere Addition von $SnCl_4$ aufhört, vermag $AlBr_3$ noch darüber hinaus, bedingt durch die große Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff, die Methoxylgruppen abzusättigen, womit dann eine starke hypsochrome Wirkung verknüpft ist.

Die nähere Beschäftigung mit den Aluminiumbromidverbindungen der Phenolmethyläther und Methoxyketone ergab noch einen schönen Beitrag zur Theorie der *Entmethylierung.* Es stellte sich heraus, daß die $AlBr_3$-Verbindungen der Methyläther $R.OCH_3$ durch Erhitzen in Benzollösung oder Benzolaufschlämmung meist leicht entmethyliert werden, wobei sich die Substitutionsprodukte $R.OAlBr_2$ bilden, die durch Wasser sofort in freies Phenol und basisches Aluminiumbromid zerlegt werden. Wir können also die Reaktionsfolge aufschreiben:

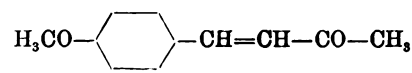


Digitized by Google

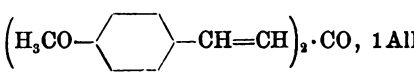
nach der die Entmethylierung eines Phenolmethyläthers mit Aluminiumbromid primär ein *Additionsvorgang* ist, der erst sekundär die Abspaltungsreaktion folgt. Als Hauptursache der Entmethylierung durch Aluminiumbromid ist die große Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff zu betrachten, die bestrebt ist, die Nebenvalenzbindung zwischen Al und O in eine Hauptvalenzbindung überzuführen.

Von einfacheren Methyläthern wurden β-Naphtolmethyläther und Hydrochinondimethyläther mit Aluminiumbromid entmethyliert; die additionellen Zwischenstufen ließen sich in beiden Fällen isolieren.

Bei den *Methoxyketonen* stellte sich folgendes heraus: Die beiden Monoaluminiumbromidverbindungen:



und



können mit Benzol erwärmt werden, ohne daß eine Entmethylierung erfolgt. Erhitzt man aber die $AlBr_3$-*Grenz*verbindungen (mit 2, bzw. 3 Mol. $AlBr_3$), so setzt die Entmethylierung mit großer Leichtigkeit ein.

Dieser charakteristische Unterschied wird uns sofort verständlich, wenn wir bedenken, daß nach unserer Theorie der Addend in den *Mono*verbindungen am Carbonylsauerstoff sitzt und nur in den Grenzverbindungen auch die Methoxyle absättigt. Zur Lockerung der Bindung $O-CH_3$ ist eben die direkte Anlagerung von Aluminiumbromid an den *Methoxyl*sauerstoff erforderlich.

Die Entmethylierung ließ sich glatt bei den Methoxyketonen: *p-Methoxyacetophenon, Anisalaceton, Anisalacetophenon, 4-Methoxynaphtylmethylketon* und *4,4'-Dimethoxybenzophenon* durchführen. Für *p-Methoxyanisalacetophenon* und *Dianisalaceton* ist Aluminiumbromid als Entmethylierungsmittel ungeeignet. Die Entmethylierung erfolgt zwar auch hier leicht, doch setzen bald Sekundärreaktionen ein.

Aluminium*chlorid* ist bekanntlich zuerst von Hart-

Digitized by Google

mann und Gattermann (1892)[1]) als Entmethylierungsmittel empfohlen worden; es hat später für diese und ähnliche Zwecke vielfache Anwendung gefunden.[2]) Aluminium*bromid*, welches, soweit wir sehen, bisher noch nicht zum Entmethylieren benutzt worden ist, dürfte deshalb in vielen Fällen vorzuziehen sein, weil $AlBr_3$ im Gegensatz zum $AlCl_3$ in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. leicht löslich ist.

Versuchsteil.

a) Darstellungsweise und Analyse der Verbindungen.

1. *Reindarstellung der Ausgangsmaterialien und der Lösungsmittel.*

Darstellung des reinen *Aluminiumbromids* aus Aluminiumgrieß mit Brom in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas. Destillation des Rohprodukts unter Feuchtigkeitsabschluß über etwas Aluminiumgrieß. Farbloses, krystallinisches Produkt, welches bei der Analyse theoretische Aluminium- und Bromwerte gab.

Über die Darstellung der einzelnen *Ketone* und *Phenolmethyläther* siehe die Angaben bei den einzelnen Molekülverbindungen.

Große Sorgfalt muß auf die Reinigung der Lösungsmittel, von denen *Benzol*, *Ligroin*, *Petroläther* und *Schwefelkohlenstoff* in Betracht kommen, verwendet werden. Zweckmäßig verfährt man folgendermaßen: Man kocht 3 Liter des Lösungsmittels etwa 1 Tag lang mit 50—100 g Aluminiumchlorid am Rückflußkühler, destilliert vom gebildeten Schlamm ab, erhitzt das Destillat nochmals 1 Stunde lang mit frischem Aluminiumchlorid und destilliert wiederum. Nun entfernt man den im Lösungsmittel gelösten Chlorwasserstoff mit viel Kalilauge, filtriert durch ein Faltenfilter und läßt einige Stunden über Chlorcalcium und dann noch einige Wochen über festem Kaliumhydroxyd stehen. Das Lösungsmittel muß Aluminiumbromid farblos und klar lösen (die *konz.* Benzollösung ist schwach gelblich gefärbt).

---

[1]) Hartmann u. Gattermann [B. 25, 3531 (1892)] geben an, daß aus $C_6H_5OCH_3$ und $AlCl_3$ primär ein Additionsprodukt entsteht. Dieses ist aber erst durch Kohler (a. a. O.) isoliert und analysiert worden.

[2]) Siehe z. B. Fr. Ullmann und K. Brittner, B. 42, 2545 (1909). G. Charrier und G. Pellegrini, C. 1914, I, 545.

Digitized by Google

2. *Darstellung der Molekülverbindungen; Apparatur und Arbeitsweise.*

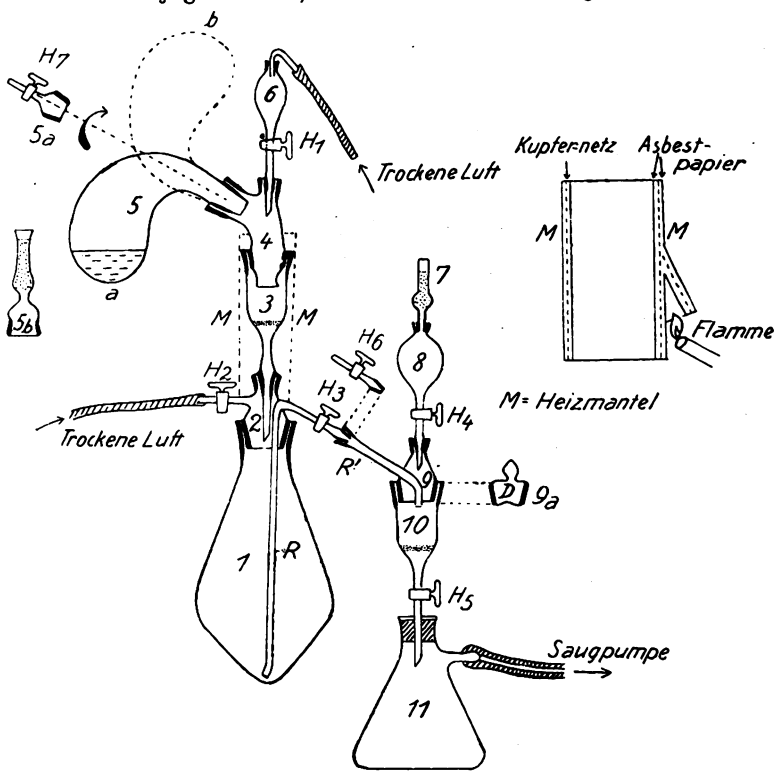
Apparatur. Die Apparatur sollte folgende Zwecke erfüllen: Es sollte erreicht werden, unter vollständigem Feuchtigkeitsabschluß Aluminiumbromid sowie den betreffenden organischen Stoff in dem Lösungsmittel aufzulösen, diese Lösung von nie zu vermeidenden Trübungen (z. B. Aluminiumhydroxyd) abzufiltrieren, beide Komponenten zusammen reagieren zu lassen und endlich das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abzunutschen und auszuwaschen. Daneben sollte dieselbe Apparatur auch gestatten, ein schon dargestelltes Additionsprodukt unter Feuchtigkeitsabschluß umzukrystallisieren und abzunutschen. — Gummiverbindungen anzuwenden verbot sich von selbst wegen der leichten Angreifbarkeit von Gummi durch die Dämpfe des Aluminiumbromids und der Lösungsmittel (z. B. Benzol, Schwefelkohlenstoff). Die auf S. 166 beschriebene Apparatur genügt diesen Bedingungen vollkommen, vorausgesetzt, daß es sich um Verarbeitung von krystallinischen oder pulverförmigen Niederschlägen handelt. Für klebrige oder fest an den Wänden haftende Verbindungen ist sie dagegen nicht geeignet.

Die Apparatur besteht aus dem nach unten spitz zulaufenden Reaktionsgefäß *1*, in das der Aufsatz *2* eingeschliffen ist. In diesen Aufsatz ist eingeschmolzen das Rohr *R*, das bis zum Boden des Gefäßes *1* geht, und seinerseits in das Rohr *R'* eingeschliffen ist. *R'* ist wiederum eingeschmolzen in den Aufsatz *9*; auf diese Weise ist es möglich, einen in *1* befindlichen Niederschlag durch Druck oder Unterdruck durch die Rohre *R* und *R'* hindurch in die Nutsche *10* zu bringen. Der Glashahn H_5 dient zum Abschluß des Rohres *R*, der in das Rohr *R'* eingeschliffene Hahn H_6 zu dessen Abschluß. Durch den Hahn H_2 kann die zum Drücken oder Saugen nötige Luft eingelassen werden. — Die auf dem Aufsatz *2* sitzenden Teile dienen zum Filtrieren und Umkrystallisieren der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte. Die betreffenden Stoffe (z. B. Aluminiumbromid, die Ketone oder die umzukrystallisierende Additionsverbindung) werden in dem retortenförmig geformten Gefäß *5* gelöst (Stellung *a*). Wird dieses Gefäß um die Schliffachse gedreht (Stellung *b*), so fließt sein Inhalt durch das Verbindungsstück *4* in die Nutsche *3* und läuft von dort filtriert in das Gefäß *1*. Damit nach dieser Prozedur das Gefäß *5* nicht am handlichen Arbeiten stört, kann es durch den Verschluß *5a* ersetzt werden. Der Hahntrichter *6* dient zum Nachspülen der Nutsche *3* mit Lösungsmittel. — Um den Aufsatz *4*, die Nutsche *3* und einen Teil des Aufsatzes *2* kann ein Heizmantel *M* geschoben werden, der erlaubt diese Teile auf die Temperatur der Lösung zu erhitzen, um vorzeitige Krystallisation und damit Verstopfungen zu vermeiden. Der Heizmantel ist aus Asbestpapier und Kupferdrahtnetz gewickelt

Digitized by Google

und wird von außen durch ein kleines Flämmchen geheizt. Die Bedeutung der übrigen Teile ist aus der Zeichnung ersichtlich.

Arbeitsweise. Die Apparatur wird zunächst getrocknet, indem einen Tag lang trockne Luft durch sie hindurchgeleitet wird. Dann wird Hahn H_3 geschlossen, *R* und *R'* voneinander getrennt und *R'*



Fig, 1.

durch Hahn H_6 abgeschlossen. Das Gefäß *5* wird abgenommen, durch den Chlorcalciumaufsatz *5b* verschlossen, und Aufsatz *4* durch Hahn *5a* ebenfalls abgeschlossen. Durch den Hahntrichter *6* wird die Lösung der organischen Komponente eingefüllt, durch gelinden Überdruck in das Gefäß *1* hineinfiltriert und mit etwas Lösungsmittel (ebenfalls durch *6*) nachgespült. Nun wird im Gefäß *5*, nachdem das Chlorcalciumrohr aufgesetzt ist, das Aluminiumbromid gelöst. Nach vollständiger Lösung wird Gefäß *5* rasch an Stelle von *5a* in *4* eingesetzt. Durch Neigen von *5* wird jetzt etwas von der Aluminiumbromidlösung in die Filternutsche gebracht und durch geringen Über-

Digitized by Google

druck tropfenweise in das Gefäß *1* filtriert. Durch dauerndes Schütteln wird dafür gesorgt, daß der ausfallende Niederschlag sich verteilt und nicht an den Wänden haftet. Die während dieser Arbeit zum Druckausgleich offenen Hähne (H_1, H_2) sind mittels eines Gummischlauches an eine Apparatur für trockne Luft angeschlossen. Nach beendeter Reaktion wird das Rohr *R* wieder mit *R'* verbunden, so daß die beiden Apparatenteile wieder in Verbindung stehen. Die Hähne H_2, H_4 und H_5 sind offen, H_3, H_1 und H_7 geschlossen. Durch H_2 wird ein geringer Überdruck erzeugt und unter Umschütteln der Hahn H_3 geöffnet, bis die durch die Rohre *R* und *R'* in die Nutsche *10* einfließende Flüssigkeit diese füllt. Nachdem H_3 wieder geschlossen ist, wird durch Saugen an dem Gefäß *11* der mitgerissene Niederschlag abgenutscht und dieses Verfahren so oft wiederholt, als sich noch Flüssigkeit im Gefäß *1* befindet. Danach wird durch *8* Waschflüssigkeit eingefüllt, der Niederschlag gewaschen und abgesaugt; schließlich wird die Nutsche *10* nach Abnahme des Aufsatzes *9* rasch mit dem Deckel *9a* verschlossen. Jetzt kann (nach Verschluß des Hahnes H_5) die Nutsche, ohne daß Zersetzung des Additionsproduktes zu befürchten ist, rasch in einen passenden Vakuumexsiccator gelegt werden. Wird der Exsiccator evakuiert, so öffnet sich mit sinkendem Druck der Nutschendeckel von selbst. Nach beendeter Trocknung kann die Nutsche wieder ohne Gefahr mit samt dem Deckel herausgenommen werden.

3. *Entmethylierung der Methyläther mit Hilfe von Aluminiumbromid.*

Die Anlagerungsverbindungen von Aluminiumbromid an Phenolmethyläther und Methoxyketone verlieren vielfach schon beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur Methylbromid und gehen in $AlBr_2$-Substitutionsprodukte der Phenole über. Ausgeprägter wird diese Reaktion, wenn die Verbindungen im Vakuum auf 100—130° erwärmt werden; doch treten dann leicht weitergehende Zersetzungen ein. Leicht aber gelingt die quantitative Entmethylierung, wenn man die $AlBr_3$-Verbindungen in einem Lösungsmittel, von denen sich besonders gut Benzol bewährt hat, einige Zeit lang erhitzt. Man nimmt zweckmäßig auf 5 g Additionsprodukt etwa 200 ccm Benzol und führt die Reaktion in einem Schliffkölbchen bei Feuchtigkeitsabschluß durch. Die Reaktionsdauer und die Höhe der Temperatur wechseln von Fall zu Fall. Das gebildete $AlBr_2$-Produkt ist entweder krystallinisch oder von harziger Beschaffenheit. Durch

Digitized by Google

Wasser wird es sofort in das freie Phenol übergeführt. Einzelheiten siehe im experimentellen Teil.

4. *Analytisches.*

Absolutbestimmungen. Die untersuchten Additionsprodukte sind sämtlich sehr feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich mit Wasser, Alkohol, Glycerin usw. leicht in ihre Komponenten. Diese Tatsache wird als analytische Grundlage benutzt. Wesentlich ist vor allem, daß bei der Zersetzung mit Wasser, die mit starker Wärmeentwicklung verbunden ist, keine Substanz durch Zerstäubung und Nebelbildung verloren geht.

Es wurde daher bei unseren Analysen ein Wägeglas mit übergeschliffenem Deckel benutzt, dessen unteres Drittel etwas eingeschnürt ist, so daß ein Wulst entsteht, auf dem ein kleines Uhrgläschen Halt hat (Fig. 2). Man verfährt nun zweckmäßig folgendermaßen.

Fig. 2.

Der untere, verengte Teil des Wägegläschens wird mit der zur Zersetzung dienenden Flüssigkeit: Alkohol, Glycerin oder Glycerin + Wasser (reines Wasser wurde wegen der zu heftigen Wirkung nicht verwandt) gefüllt und das Uhrglas aufgelegt. Dann wägt man das Ganze in geschlossenem Zustand, gibt rasch die zu analysierende Substanz auf das Uhrglas, schließt das Gefäß und wägt wieder. Nun wird das Wägeglas, unter Kühlung mit fließendem Wasser, so stark geneigt, daß die Zersetzungsflüssigkeit zu der Substanz gelangt und diese zersetzt, ohne daß etwas aus dem Glas entweichen kann. Nach vollendeter Reaktion wird das Wägeglas geöffnet, der Inhalt mit heißem Wasser auf ein Filter gespült und dieses ausgewaschen. Im klaren Filtrat findet sich die Gesamtmenge des Aluminiumbromids, welches wie üblich bestimmt wird: Fällung des Aluminiums mit Ammoniak als Aluminiumhydroxyd, Bestimmung des Broms gewichtsanalytisch als Bromsilber oder titrimetrisch nach Volhard.

Relativbestimmungen. In einzelnen Fällen mußten die Additionsverbindungen benzolfeucht analysiert werden, so daß nur das relative Verhältnis von Aluminium zu Brom und zur organischen Komponente festgestellt werden konnte. Die Verbindung wurde unter Kühlung in Alkohol gegeben, das Ganze bis zur Lösung geschüttelt und in einem kleinen Scheidetrichter mit Wasser versetzt. Die organische Komponente konnte dann mit Äther ausgeschüttelt werden. In der wäßrigen Schicht ließen sich Aluminium und Brom wie üblich bestimmen. Handelte es sich im Spezialfalle um Molekülverbindungen methoxylhaltiger Substanzen, die ganz oder zum Teil durch Erhitzen entmethyliert waren, so mußten die unveränderte Methoxylverbindung und der entmethylierte Anteil gesondert bestimmt werden. Es wurde

Digitized by Google

dann die obige ätherische Schicht mit etwas Natronlauge durchgeschüttelt. Der Äther enthielt so nur noch das Methoxyketon, welches durch Abdampfen gewonnen werden konnte; in der wäßrigen alkalischen Schicht war das Phenol vorhanden, welches durch Ansäuern, Ausäthern und Abdampfen des Äthers bestimmt wurde.

b) Verbindungen einfacher Methyläther.

1. *p-Biphenylmethyläther + $AlBr_3$* (II).

Darstellung des Methyläthers aus p-Oxybiphenyl durch Methylieren mit Dimethylsulfat. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert: Schmelzp. = 108°.

Die Molekülverbindung wird zweckmäßig in wasserfreiem Ligroin dargestellt, indem man zu der Lösung von 1,5 g p-Biphenylmethyläther in wasserfreiem Ligroin die Ligroinlösung von 0,9 g Aluminiumbromid filtriert. Nach kurzer Zeit Abscheidung farbloser Blättchen, die abfiltriert nnd im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet werden.

1,0511 g Subst.: 0,1094 g Al_2O_3, 1,1080 g AgBr.

$3\,C_{13}H_{12}O,\ 2\,AlBr$	Ber. Al 4,99	Br 44,16
	Gef. „ 5,52	„ 44,86
	Al : Br = 1 : 2,8.	

Zum Umkrystallisieren schlämmt man die $AlBr_3$-Verbindung in Ligroin auf, versetzt die heiße Aufschlämmung portionenweise mit so viel Benzol, daß gerade alles in Lösung geht, filtriert und schüttelt das Filtrat gut durch. Trocknen der abgeschiedenen Krystalle im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verbindung ist benzolhaltig (Auftreten eines starken Benzolgeruchs beim Zersetzen mit Wasser).

0,3871 g Subst. gaben 0,0355 g Al_2O_3 und verbrauchten 19,30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Fakt. für Brom 0,92534).

$3\,C_{13}H_{12}O,\ 2\,AlBr_3,\ 1\,C_6H_6$	Ber. Al 4,66	Br 41,18
	Gef. „ 4,86	„ 41,99
	Al : Br = 1 : 2,93.	

Bei einer weiteren Darstellung des Additionsproduktes entstand direkt die benzolhaltige Verbindung. Zu einer filtrierten Lösung von 1,30 g Aluminiumbromid in einem Gemisch von etwas Benzol und reichlich Petroläther wurde eine Lösung von 0,72 g Biphenylmethyläther in Ligroin gegeben. Die Mischung blieb zunächst klar; nach einigem Stehen schieden sich farblose Krystalle ab.

Digitized by Google

0,3077 g Subst. gaben 0,0292 g Al_2O_3 und verbrauchten 15,0 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Fakt. für Brom 0,92534).

Ber.	Al 4,66	Br 41,18
Gef.	„ 5,03	„ 41,05

Al : Br = 1 : 2,8.

Entmethylierung. Eine Lösung des Additionsproduktes in wenig Benzol wird etwa 10 Stunden lang unter Feuchtigkeitsabschluß am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich allmählich farblose Nadeln aus, die in einem gelblichen Öl eingebettet sind. Die Krystallmasse wird auf getrockneten Tonscherben abgepreßt und mit Wasser zersetzt. — Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz das in Alkali klar lösliche Reaktionsprodukt bei 164—165°. Es lag offenbar *p-Oxybiphenyl* vor, dessen Schmelzpunkt zu 164—165° angegeben wird.

2. *β-Naphtolmethyläther + $AlBr_3$.*

Das aus Ligroin mehrfach sorgfältig umkrystallisierte Nerolin schmilzt bei 72°. Es muß noch kleine Mengen von Verunreinigungen enthalten; bei der Darstellung der Molekülverbindung mit Aluminiumbromid fallen nämlich die ersten Anteile braunrot aus, die folgenden heller, bis schließlich rein weiße Krystalle zur Abscheidung kommen. Man verfährt daher zur Darstellung des Additionsproduktes zweckmäßig folgendermaßen: Man gibt die Lösungen von 0,9 g Nerolin und 1 g Aluminiumbromid in wasserfreiem Ligroin zusammen, läßt den braunen, krystallinischen Niederschlag absitzen und filtriert ihn ab, sobald sich farblose Nadeln auszuscheiden beginnen (geringes Erwärmen der Filternutsche ist erforderlich); dann läßt man völlig auskrystallisieren. Rein weiße Nadeln, die im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

0,6385 g Subst.: 0,0809 g Al_2O_3, 0,8264 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O$, 1 $AlBr_3$	Ber.	Al 6,38	Br 56,40
	Gef.	„ 6,72	„ 55,08

Al : Br = 1 : 2,8.

Entmethylierung. Das reine Additionsprodukt wurde etwa drei Stunden lang mit etwas Benzol zum Sieden erhitzt, wobei sich allmählich ein bräunliches Öl abschied. Dieses wurde benzolnaß analysiert, um so die relativen Mengen der einzelnen Bestandteile kennen zu lernen.

Organische Komponente: Al : Br = 1 : 1,13 : 2,08. Es lag also im wesentlichen $C_{10}H_7O.AlBr_2$ vor.

Digitized by Google

Die aus dem Öl durch Zersetzen mit Wasser erhaltene organische Komponente löste sich glatt in Alkali und schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther bei 121°; sie bestand also aus reinem β-Naphtol (Schmelzp. 122°).

3. *Hydrochinondimethyläther + $AlBr_3$.*

Schmelzpunkt des reinen, aus Methylalkohol unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisierten Äthers: 56°.

Verbindung 1:1. Man gibt die filtrierten Lösungen von 0,70 g Hydrochinondimethyläther und 1,21 g Aluminiumbromid in je 30—35 ccm Ligroin zusammen. Es scheiden sich sehr bald Krystallnadeln aus, die aus einem heißen Gemisch von 2 Teilen Ligroin und 1 Teil Petroläther umkrystallisiert werden. Lange, farblose Nadeln, die in warmem Petroläther sehr leicht löslich sind. Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur.

0,4034 g Subst. gaben 0,0557 g Al_2O_3 und verbrauchten 27,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Fakt. für Brom = 0,92534).

$C_8H_{10}O_2$, 1 $AlBr_3$	Ber.	Al 6,69	Br 59,21
	Gef.	„ 7,32	„ 58,03

Al : Br = 1 : 2,7.

Verbindung 1:2. Zu der filtrierten Lösung von 0,75 g Hydrochinondimethyläther in 30—40 ccm wasserfreiem Ligroin wird die Lösung von 3,64 g Aluminiumbromid in wasserfreiem Benzol gegeben. Nach einigem Schütteln krystallisiert die Additionsverbindung in kleinen, hellgelben Krystallen aus, die man aus viel Benzol in der Wärme umkrystallisieren kann. In heißem Benzol mäßig löslich, unlöslich in heißem Ligroin und Petroläther. Trocknen bei Zimmertemperatur im Vakuum.

0,6096 g Subst. gaben 0,0990 g Al_2O_3 und verbrauchten 50,30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Fakt. für Brom = 0,92534).

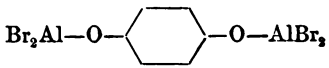
$C_8H_{10}O_2$, 2 $AlBr_3$	Ber.	Al 8,07	Br 71,38
	Gef.	„ 8,61	„ 69,48.

Al : Br = 1 : 2,74.

Die beiden Verbindungen 1:1 und 1:2 können mittels Aluminiumbromid bzw. Hydrochinondimethyläther gegenseitig ineinander übergeführt werden.

Digitized by Google

Entmethylierung. Wird die Verbindung 1:2 in einem Kölbchen mit Benzol zum Sieden erhitzt, so lösen sich die Krystalle allmählich auf und es entweicht Bromwasserstoff. Nach zweistündigem Erwärmen krystallisieren feine, blaßgelbe Nadeln aus, die auf trocknem Ton abgepreßt und im Vakuum bei 100° getrocknet werden. Es liegt in recht reiner Form die Verbindung



vor.

0,8123 g Subst.: 0,1761 g Al_2O_3, 1,2602 g AgBr.

$C_6H_4(OAlBr_2)_2$	Ber. Al 11,25	Br 66,34
	Gef. „ 11,50	„ 66,01.

Al : Br = 1 : 1,95.

Durch Zersetzung der $AlBr_2$-Verbindung mit Wasser wird nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter wäßriger Salzsäure reines Hydrochinon vom Schmelzp. 169° erhalten.

c) Verbindungen gesättigter Methoxyketone.

1. *p-Methoxyacetophenon + $AlBr_3$* (III).

Darstellung des Methoxyacetophenons nach Gattermann, Ehrhardt und Maisch[1]) aus Anisol und Acetylchlorid. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schmelzp. 39°.

Man gibt unter dauerndem Umschütteln eine filtrierte Lösung von 1,9 g Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff zur Schwefelkohlenstofflösung von 0,5 g p-Methoxyacetophenon. Farbloser, feinkrystallinischer Niederschlag; Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur.

0,1987 g Subst. gaben 0,0306 g Al_2O_3 und verbrauchten 16,45 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Fakt. für Brom = 0,92534).

$C_9H_{10}O_2$, $2AlBr_3$	Ber. Al 7,92	Br 70,13
	Gef. „ 8,17	„ 69,71.

Al : Br = 1 : 2,89.

Entmethylierung. Wird die Benzollösung des Additionsproduktes 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten allmählich farblose Krystalle ab, die in einem braunen Öl eingebettet

[1]) B. 23, 1199 (1890).

Digitized by Google

sind. Sie werden auf Ton abgepreßt und dann mit Wasser zersetzt. Das aus Benzol mit Petroläther umgefällte Reaktionsprodukt schmilzt bei 107°, ist also reines *p-Oxyacetophenon*, dessen Schmelzpunkt bei 107—108° liegt.

2. *p,p'-Dimethoxybenzophenon + $AlBr_3$.*

Zur Darstellung des Dimethoxybenzophenons wurde Phenolphtalein durch alkalische Spaltung in p, p'-Dioxybenzophenon übergeführt und dieses mit Dimethylsulfat methyliert. Schmelzp. 144°.

Eine Lösung von 1 Mol Dimethoxybenzophenon in heißem Ligroin wird tropfenweise mit einer ebenfalls heißen Lösung von 3 Molen Aluminiumbromid in Ligroin versetzt. Nach kurzem Erwärmen und Schütteln wird der anfangs flockige Niederschlag deutlich krystallinisch. Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur.

0,2006 g Subst. gaben 0,0290 g Al_2O_3 und verbrauchten 14,80 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Fakt. für Brom 0,92534).

$C_{15}H_{14}O_3$, $2AlBr_3$	Ber. Al 6,99	Br 61,80
	Gef. „ 7,67	„ 62,13.

Al : Br = 1 : 2,75.

Entmethylierung. Man geht in diesem Falle zweckmäßig von den reinen Komponenten aus. 1,0 g Dimethoxybenzophenon und 3,5 g Aluminiumbromid werden in Benzollösung miteinander erwärmt. Anfangs tritt nur eine leichte Trübung auf, dann setzt sich ein dichter, hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab, der im Vakuum bei 110° getrocknet wird.

1,1001 g Subst.: 0,1983 g Al_2O_3, 1,5997 g AgBr.

Ber. Al 9,50	Br 65,59
Gef. „ 9,56	„ 61,90

Al : Br = 1 : 2,2 (theoretisch 1 : 2,33).

Durch Zersetzen der $AlBr_3$-Verbindung mit Wasser wird das in wäßrigem Alkali klar lösliche p, p'-Dioxybenzophenon erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 211—212° bildet (Literaturangabe 210°).

3. *4-Methoxy-1-naphtylmethylketon + $AlBr_3$* (IV).

Darstellung des Methoxyketons uach Gattermann, Ehrhardt und Maisch[1]) aus α-Naphtolmethyläther und Acetylchlorid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid. Schmelzpunkt des reinen Ketons 72°.

[1]) B. 23, 1208 (1890).

Digitized by Google

a) *Verbindung 1:1.* Man gibt die filtrierten Lösungen von 1 Mol Keton und 1 Mol Aluminiumbromid in absolutem Benzol zusammen. Es fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol in schönen, gelben Krystallen erhalten wird. Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur.

0,2014 g Subst. gaben 0,0230 g Al_2O_3 und verbrauchten 11,60 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Fakt. für Brom 0,94570).

$C_{13}H_{12}O_2$, $1AlBr_3$	Ber. Al 5,80	Br 51,35
	Gef. „ 6,06	„ 50,83.

Al : Br = 1 : 2,85.

b) *Verbindung 1:2.* Man vereinigt die filtrierten Ligroinlösungen von 1 Mol Keton und 2 Molen Aluminiumbromid miteinander. Abscheidung eines voluminösen Niederschlags, der durch Erwärmen der Flüssigkeit bald krystallinisch wird. Zum Umkrystallisieren löst man den Niederschlag unter schwachem Erwärmen in Benzol und filtriert die Lösung zu der zwei- bis dreifachen Menge warmen Ligroins. Es scheiden sich bald gelbe Kryställchen aus, die benzolhaltig sind (Auftreten eines starken Benzolgeruchs bei der Zersetzung mit Wasser).

0,2803 g Subst. gaben 0,0375 g Al_2O_3 und verbrauchten 18,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (log. Fakt. für Brom 0,94570).

$C_{13}H_{12}O_2$, $2AlBr_3$, C_6H_6	Ber. Al 6,66	Br 58,88
	Gef. „ 7,10	„ 59,11.

Al : Br = 1 : 2,82.

Entmethylierung. Die Lösung des Additionsproduktes 1 : 2 in Benzol wird etwa 3 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich ein gelbes Öl ab, welches nicht krystallinisch erstarrt und daher benzolnaß analysiert werden mußte.

Eine nicht abgewogene Substanzmenge gab 0,2109 g Al_2O_3, 1,8352 g AgBr, 0,0336 g alkaliunlösliches Produkt und 0,3224 g alkalilösliches Produkt (Schmelzp. 193°).

Ber. $C_{10}H_6(OH)COCH_3$: Al : Br = 1 : 2 : 5

Gef. $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6(OH)COCH_3 \\ C_{10}H_6(OCH_3)COCH_3 \end{matrix}\right\}$: Al : Br = 1 : 2,16 : 5,12.

Die aus dem gelben Öl durch Zersetzen mit Wasser erhaltene Verbindung war im wesentlichen in Alkali löslich (siehe die Analyse). Der alkalilösliche Anteil schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren

Digitized by Google

aus verdünntem Alkohol bei 197,5°, bestand also aus dem *4-Oxy-1-naphtylmethylketon*, dessen Schmelzpunkt zu 198° angegeben ist.

d) Verbindungen ungesättigter Methoxyketone.

1. *Anisalaceton + $AlBr_3$.*

Schmelzpunkt des angewandten Anisalacetons 73°.

a) *Verbindung 1:1.* Man vereinigt die möglichst konzentrierten, filtrierten Lösungen von 1,5 g Anisalaceton und 1,5 g Aluminiumbromid in absolutem Benzol miteinander. Abscheidung eines roten Niederschlages (aus der *tiefroten* Lösung), der im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

0,4152 g Subst.: 0,0509 g Al_2O_3, 0,5244 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_2$, 1 $AlBr_3$	Ber. Al 6,12	Br 54,07
	Gef. „ 6,50	„ 53,75.

Al : Br = 1 : 2,80.

b) *Verbindung 1:2.* Man gibt zu einer filtrierten Lösung von 3,7 g Aluminiumbromid in wenig absolutem Benzol unter Schütteln in einem Guß eine Lösung von 1 g Anisalaceton in wenig Benzol. Aus der *dunkelgelb* gefärbten Flüssigkeit krystallisieren allmählich tiefgelbe Nadeln aus. Sollte die Verbindung ölig ausfallen, so setzt man zweckmäßig bei einer neuen Darstellung die Konzentrationen der Lösungen etwas herab. Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit kann die Verbindung nicht umkrystallisiert werden; sie wurde benzolfeucht analysiert.

Eine nicht abgewogene Substanzmenge gab 0,0579 g Al_2O_3, 0,5894 g AgBr und 0,0973 g Keton.

Ber. Keton : Al : Br = 1 : 2 : 6
Gef. Keton : Al : Br = 1 : 2,05 : 5,7.

Entmethylierung. Erhitzt man die Aufschlämmung der gelben Verbindung 1 : 2 in Benzol zum Sieden, so lösen sich die Krystalle zunächst auf. Allmählich entsteht dann ein halbfester Niederschlag, dessen alkalilöslicher Anteil (nur ein geringfügiger Teil löst sich nicht in Alkali) nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 101—102° schmilzt. Es liegt also p-Oxybenzalaceton (Schmelzp. 102°) vor.

Digitized by Google

2. *Anisalacetophenon + $AlBr_3$.*

Schmelzpunkt des angewandten Anisalacetophenons 77°.

a) *Verbindung 1:1.* Eine Lösung von 1,8 g Anisalacetophenon in wenig Benzol wird mit einer Benzollösung von 1,3 g Aluminiumbromid versetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot und scheidet nach kurzer Zeit tief dunkelrote Krystallnadeln aus.

Benzolfeuchte Verbindung. Eine nicht abgewogene Substanzmenge gab 0,0477 g Al_2O_3, 0,4877 g AgBr u. 0,2202 g Keton (Schmelzpunkt 77°).

Ber. Keton : Al : Br = 1 : 1 : 3

Gef. Keton : Al : Br = 1 : 1,01 : 2,81.

1 Tag im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz.

0,4102 g Subst.: 0,0433 g Al_2O_3, 0,4473 g AgBr.

$C_{16}H_{14}O_2$, $1AlBr_3$ Ber. Al 5,36 Br 47,48

Gef. „ 5,50 „ 46,40.

Al : Br = 1 : 2,81.

Entmethylierungsversuch. Die Additionsverbindung 1 : 1 wurde etwa 3 Stunden lang in Benzol erhitzt. Es trat keine sichtbare Veränderung ein. Der abfiltrierte, rote Niederschlag wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakumm getrocknet und dann analysiert.

0,5131 g Subst.: 0,0550 g Al_2O_3, 0,5463 g AgBr.

Gef. Al 5,69 Br 45,32.

Al : Br = 1 : 2,70.

Da das Regenerat unverändertes Keton vom Schmelzp. 77° war, so war eine Entmethylierung nicht eingetreten.

b) *Verbindung 1:2.* Eine Lösung von 1 g Anisalacetophenon in wenig Benzol wird rasch unter Schütteln zu der filtrierten Lösung von 3 g Aluminiumbromid in wenig Benzol gegeben. Die Lösung färbt sich sofort tiefgelb und scheidet bald derbe, honiggelbe Krystalle ab, die nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden können. Die gelbe Verbindung ist in Benzol ziemlich gut löslich, jedenfalls leichter löslich als die rote Verbindung 1 : 1; sie wurde benzolfeucht analysiert.

Eine nicht abgewogene Menge Substanz gab 0,1481 g Al_2O_3, 1,5572 g AgBr, 0,3258 g alkaliunlösliches Produkt und 0,0014 g alkalilösliches Produkt.

Ber. Keton : Al : Br = 1 : 2 : 6

Gef. Keton : Al : Br = 1 : 2,11 : 6,02.

Die Substanz enthält nach der Analyse eine geringe Menge Oxyketon. Wird sie einen Tag lang im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so nimmt der Gehalt an Oxyverbindung nur wenig zu. Eine sehr starke Entmethylierung tritt aber ein, wenn die gelbe $AlBr_3$-Verbindung einen Tag lang bei 100° im Vakuum erhitzt wird.

Digitized by Google

Eine nicht abgewogene Substanzmenge gab jetzt: 0,0915 g Al_2O_3, 0,7116 g AgBr, 0,0307 g öliges (also unreines) Methoxyketon und 0,1668 g Oxyketon vom Schmelzp. 180°. Es waren also rund 84 Proc. des Methoxyketons entmethyliert worden.

Besonders glatt verläuft die Entmethylierung, wenn man die $AlBr_3$-Verbindung 1:2 mit wenig Benzol im Kölbchen am Rückflußkühler erwärmt. Die Verbindung löst sich zunächst mit gelber Farbe auf, dann fällt allmählich ein braunes Öl aus, das nach etwa ½ bis 1 stündigem Kochen zu feinen, gelben Krystallen erstarrt; sie wurden zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,6133 g Substanz gaben 0,0956 g Al_2O_3, 0,8225 g AgBr, 0,1941 g Oxyketon und 0,0084 g unreines Methoxyketon.

$Br_2AlO.C_6H_4.CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5$, $AlBr_3$.

Ber.	Al 8,01	Br 59,04	Keton 32,97
Gef.	„ 8,27	„ 57,07	„ 33,02.

Das alkalilösliche Hydrolysenprodukt der $AlBr_3$-Verbindung schmolz bei 182°; es lag also *p-Oxybenzalacetophenon* (Schmelzp. 183°) vor.

3. *p-Methoxy-anisalacetophenon* + $AlBr_3$.

Schmelzpunkt des aus Eisessig umkrystallisierten Ketons 103°.

a) *Verbindung 1:1.* Eine Lösung von 2,0 g Keton in absolutem Benzol wird unter gutem Schütteln langsam mit der filtrierten Benzollösung von 1,4 g Aluminiumbromid versetzt. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich bald ein zinnoberroter, krystallinischer Niederschlag aus; er wurde benzolfeucht analysiert:

Eine nicht abgewogene Substanzmenge gab: 0,0880 g Al_2O_3, 0,9093 g AgBr, 0,4488 g alkaliunlösliches Keton (Schmelzp. 103°).

Ber. Keton : Al : Br = 1 : 1 : 3
Gef. Keton : Al : Br = 1 : 1,03 : 2,90.

Entmethylierungsversuch. Erhitzt man die Substanz etwa einen Tag lang mit Benzol zum Sieden, so verändert sie sich äußerlich nicht. Auch die Analyse der im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle zeigte, daß im wesentlichen die unveränderte Verbindung vorlag.

0,4242 g Subst.: 0,0454 g Al_2O_3, 0,4398 g AgBr.

$C_{17}H_{16}O_3$, 1 $AlBr_3$	Ber.	Al 5,07	Br 44,82
	Gef.	„ 5,68	„ 44,12.

Al : Br = 1 : 2,64.

b) *Verbindung 1:3.* Da diese Verbindung in Benzol leicht löslich ist, so darf zu ihrer Darstellung nur wenig Lösungsmittel angewandt werden. Die mit Eis abgekühlte Lösung von 0,7 g Keton in wenig Benzol wird in einem Guß unter dauerndem Schütteln zu der

Digitized by Google

gekühlten Benzollösung von 2,3 g Aluminiumbromid gegeben. Aus der tiefgelben Lösung krystallisieren nach einiger Zeit honiggelbe, derbe Krystalle aus. Da sie beim geringsten Erwärmen Methylbromid abspalten, so können sie nicht umkrystallisiert werden. Sie wurden benzolfeucht analysiert:

Eine nicht abgewogene Substanzmenge gab: 0,1117 g Al_2O_3, 1,1839 g AgBr und 0,1870 g Keton.

$C_{17}H_{16}O_3$, $3\,AlBr_3$ Ber. Keton : Al : Br = 1 : 3 : 9
Gef. Keton : Al : Br = 1 : 3,13 : 9,03.

Die Entmethylierung der gelben Verbindung 1 : 3, die besonders leicht erfolgt, verläuft so wenig durchsichtig, daß auf die Wiedergabe der erhaltenen Resultate verzichtet werden soll.

4. *Dianisalaceton + $AlBr_3$.*

Schmelzpunkt des reinen Ketons 129°.

a) *Verbindung 1 : 1.* Man gibt zu einer Lösung von 3,4 g Keton in absolutem Benzol rasch unter Schütteln eine filtrierte Lösung von 2,6 g Aluminiumbromid in Benzol. Aus der blutroten Flüssigkeit, die intensiv zinnoberrot fluoresciert, scheidet sich ein leuchtend roter, krystallinischer Niederschlag ab; er wurde benzolfeucht analysiert.

Eine nicht abgewogene Substanzmenge gab: 0,0598 g Al_2O_3, 0,6315 g AgBr und 0,3371 g Keton (Schmelzp. 129°).

$C_{19}H_{18}O_3$, $1\,AlBr_3$ Ber. Keton : Al : Br = 1 : 1 : 3
Gef. Keton : Al : Br = 1 : 1,02 : 2,93.

b) *Die Verbindung 1 : 3* ist in Benzol bedeutend löslicher als die Verbindung 1 : 1, so daß bei ihrer Darstellung konzentrierte Lösungen angewandt werden müssen.

Die Lösung von 1,4 g Keton in etwa 30 ccm absolutem Benzol wird in einem Guß zu der mit Eis gekühlten Lösung von 5 g Aluminiumbromid in 50—60 ccm Benzol gegeben. Die dunkelgelbe Flüssigkeit bleibt zunächst klar, nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung großer, honiggelber Krystalle, die sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren lassen. Sie wurden benzolfeucht analysiert.

Eine nicht abgewogene Substanzmenge gab: 0,1424 g Al_2O_3, 1,4839 g AgBr, 0,2646 g Keton (Schmelzp. 129°) und 0,0022 g alkalilösliches Produkt.

Ber. Keton : Al : Br = 1 : 3 : 9
Gef. Keton : Al : Br = 1 : 3,07 : 8,70.

Entmethylierung. Die Entmethylierung der Verbindung 1 : 3 geht sehr leicht vor sich, verläuft aber wenig glatt. Es ist recht schwierig, den Zeitpunkt zu finden, in welchem gerade beide Methoxyle entmethyliert, aber noch keine sekundäre Veränderungen des Phenols eingetreten sind. Am besten kommt man zum Ziel, wenn man eine Lösung von etwa 3 g der Verbindung 1 : 3 in 150 ccm Benzol 1 Stunde

Digitized by Google

lang zum Sieden erhitzt. Es entsteht dann ein harzartiger Niederschlag, aus dem sich durch Zersetzen mit Alkohol und Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Äther und Alkohol eine alkalilösliche Verbindung vom Schmelzp. 235° isolieren läßt; in ihr liegt das gesuchte *p, p'-Dioxy-dibenzalaceton* vor, dessen Schmelzpunkt zu 237 bis 238° angegeben wird.

Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Ferrosalz (Studien über die Oxydationsvorgänge;[1])

von *Wilhelm Manchot* und *Gerhard Lehmann.*

Mit 3 Figuren im Text.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München].

(Eingelaufen am 10. Dezember 1927.)

Bei meinen Studien über die Oxydationsvorgänge habe ich mich vor längerer Zeit mit der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Eisenoxydulsalz eingehend beschäftigt.[2]) Hierbei war ich zu dem Ergebnis gekommen, daß das zweiwertige Eisen 3 Äquivalente Sauerstoff oder $1^1/_2$ Mol H_2O_2 verbraucht und hatte den Schluß gezogen, daß das Eisen ein „*Primäroxyd*" von der Stufe Fe_2O_5 bildet. Vom dreiwertigen Eisen aus konnte die gleiche Erscheinung nicht

[1]) Frühere Mitteilungen: Über freiw. Oxydation. Habilitationsschrift Göttingen 1899 (C. **1900**, I, 132); B. **33**, 1742 (1900); A. **314**, 177 (1900); Z. a. Ch. **27**, 397, 420 (1901); A. **316**, 318, 331 (1901); B. **34**, 2479 (1901); A. **325**, 93, 105, 125 (1902); B. **39**, 320, 488, 1170, 1352, 3510, 3512 (1906); „Über Sauerstoffaktivierung", Verh. phys. med. Ges. Würzburg **39**, 215 (1908); B. **42**, 3948, 3942 (1909); A. **370**, 241 (1909); B. **43**, 750 (1910); B. **46**, 1089 (1913); Z. a. Ch. **133**, 341 (1924); **138**, 189 (1924); **140**, 35 (1924); B. **58**, 486 (1925); B. **59**, 885 (1926); B. **60**, 2321 (1927).

[2]) Manchot u. Wilhelms, B. **34**, 2479 (1901).

Digitized by Google

beobachtet werden. Dieses Resultat haben vor einigen Jahren Goard und Rideal[1]) nach einem anderen Verfahren, nämlich auf potentiometrischem Wege, bestätigt. Vor kurzem hat Wieland[2]) die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Eisen-(II)-salz ebenfalls, und zwar in Gegenwart organischer Säuren als Acceptor, studiert. Er kommt zu dem Schlusse, daß die sauerstoffübertragende Wirkung des Ferrosalzes viel größer ist, als daß sie durch das Oxyd Fe_2O_5 veranlaßt sein könnte. Nach ihm löst das Eisensalz einen „Primärstoß" aus, welcher über jedes stöchiometrische Verhältnis hinweggeht. Ich habe mich durch die genannten Arbeiten veranlaßt gesehen, unter Mitwirkung von G. Lehmann die experimentelle Untersuchung der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Ferrosalz aufs neue vorzunehmen.

1. Einwirkung von Ferrosalz auf neutrales Hydroperoxyd bei großer Verdünnung.

Bei jeder Erörterung über die Ursache der sauerstoffübertragenden Wirkung des Ferrosalzes wird die Frage, ob sie durch ein intermediäres Peroxyd Fe_2O_5 vermittelt wird, zunächst von der anderen Frage an Wichtigkeit übertroffen, wie es mit dem experimentellen Nachweis des Peroxydes Fe_2O_5 steht. Wieland[3]) verwendet — ohne das Auftreten einer peroxydartigen Stufe des Eisens zu bestreiten — die Formeln „FeO_2 oder Fe_2O_5" in der Diskussion als etwa Gleiches bedeutend. Meine früheren Versuche weisen aber bereits *scharf* auf die Stufe Fe_2O_5 hin. Für das Auftreten von FeO_2 geben sie *keinen* Anhaltspunkt. Wegen der grundlegenden Bedeutung dieser Frage haben wir eine neue experimentelle Untersuchung darüber ausgeführt, wieviel Äquivalente H_2O_2 von einem Atom zweiwertigen Eisens verbraucht werden, und wir haben weiterhin untersucht, ob dieses Verhältnis mit der Konzentration des Hydroperoxydes sich ändert.

[1]) Proc. Roy. Soc. London: A. **105**, 135 (1924).
[2]) Wieland u. Franke, A. **457**, 1 (1927).
[3]) a. a. O., S. 3, 69.

Digitized by Google

Potentiometrische Untersuchung. Bei der Anwendung dieses Verfahrens haben wir zunächst eine große Anzahl von Versuchen angestellt, bei welchen wir uns damit begnügten, wie es meistens bei potentiometrischen Titrationen geschieht, die kompensierten Ohm zu messen.[1]) Es erschien uns jedoch des Vergleichs wegen wünschenswert, die Potentiale auch in absolutem Maß festzulegen. Wir benutzten eine Anordnung mit Capillarelektrometer und Richards-Widerstand.[2])

Als Elektroden dienten einerseits die Kalomelelektrode (Hg/Hg_2Cl_2 n-KCl 0,560 Volt) andererseits ein Platindraht von 1 mm Querschnitt, welcher am eintauchenden Ende kreisförmig gebogen war, um etwas größere Oberfläche zu erzielen. Auf Wiederherstellung reiner Oberfläche vor jedem Gebrauch wurde natürlich besondere Sorgfalt verwendet. Bei den Versuchen gab man in ein Becherglas 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd von dem benötigten Gehalt und 40 ccm neutralen Borax-Borsäurepuffer[3]) ($p_H = 7$). Diese Mischung war von schmelzendem Eis umgeben. Temperatur + 1,5°. Wesentlich sind ein sehr gut arbeitender Rührer und langsames Zugeben der verdünnten Ferrosalzlösung (etwa 1 Tropfen auf 3 Sekunden). Nach gewissen Zeitintervallen werden die kompensierten Ohm abgelesen, woraus das Potential in bekannter Weise berechnet wird, wenn vorher die EMK. des Akkumulators durch Vergleich mit einem Normal-Weston-Element bestimmt war.

Die gefundenen Potentiale, bei verschiedenen Konzentrationen wiederholt gemessen, stimmten untereinander überein. Sie stimmen auch mit den Zahlen von Goard und Rideal innerhalb der zulässigen Versuchsfehler überein, wenn man die Zahlenwerte der genannten Autoren in absolute Potentiale umrechnet.

Versuch, Fig. 1 (Grenzfall): 31,88 ccm Eisen-(II)-ammonsulfat entsprachen 10 ccm H_2O_2 für $^1/_2O$. Verbraucht wurden 10,6 ccm Eisen-

---

[1]) Wir möchten ergänzend gleich hinzufügen, daß hier nur ein Teil der zahlreichen, von uns ausgeführten Versuche, ihrer Variationen und Wiederholungen wiedergegeben ist.

[2]) Für die Überlassung eines genau geeichten Richards-Widerstandes sind wir dem Vorstand des Elektrochemischen Instituts unserer Hochschule, Herrn Prof. Hofer, zu Dank verpflichtet, ebenso dem Assistenten dieses Instituts, Herrn Dr. Strohmeir, welcher die Eichung kontrolliert und uns mit Ratschlägen unterstützt hat.

[3]) Palitzsch, Bio. Z. **70**, 333 (1915).

Digitized by Google

(II)-lösung. Vor jeder Ablesung des Elektrometers wurde 30 Sekunden gewartet. Anfangskonzentration 1 Mol H_2O_2 in 1930 Liter (vgl. Tab. II, 3).

An der Kurve (Fig. 1) beobachten wir, ebenso wie schon Goard und Rideal, daß sie im Äquivalenzpunkt nicht sogleich den steilen Abfall zum Potential des Eisen-(II)-salzes nimmt, sondern dieser Abfall sich etwas verzögert. Goard und Rideal wollen hierin einen „direkten" Hinweis auf das Auftreten des Eisenperoxydes erblicken. Wir verstehen diesen Teil der Kurve so: im Äquivalenzpunkt ist das Hydroperoxyd zerstört, das Potential des

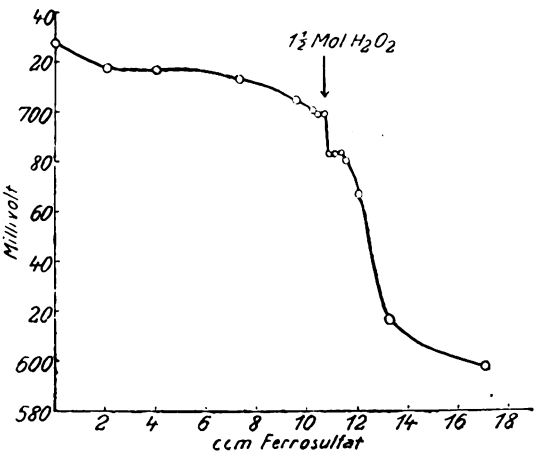


Fig. 1. Grenzfall 1½ H_2O_2.

Ferrosalzes tritt aber noch nicht sofort auf, sondern mit einer kleinen Verzögerung, welche davon herrührt, daß das zugegebene Ferrosalz zunächst von Resten des Eisenpentoxydes unter Bildung von Ferrisalz verzehrt wird und somit zunächst das Potential des Ferrisalzes auftritt. Also kann man wohl auch hier nur von einem indirekten Hinweis auf das Eisenperoxyd sprechen. Solche Erscheinungen treten nach unseren Beobachtungen noch stärker auf, wenn man größere Konzentrationen, z. B. 1 Mol H_2O_2 in 500 Liter (Tab. II, 5), untersucht. Die Ablesung des Elektrometers begegnet dann Schwierigkeiten, weil es auf und ab zuckt

Digitized by Google

und erst nach etwas längerer Zeit wie sonst zur Ruhe kommt. Dementsprechend zeigt die Potentialkurve, nach 30 Sekunden abgelesen, stellenweise einen vorübergehenden Wiederanstieg, nimmt also einen zickzackförmigen Verlauf was in ähnlicher Weise wie in Fig. 1 auf ein Auftreten des *Eisenperoxydes* zurückgeführt werden kann, welch letzteres aber hier wegen der stärkeren H_2O_2-Konzentration in größerer Menge vorhanden ist. Versuche mit solchen stärkeren H_2O_2-Konzentrationen sind von Goard und Rideal nicht ausgeführt worden.

Für die Beurteilung der Resultate kommt es in jedem Falle und bei *allen* Methoden, wie schon bei meinen früheren jodometrischen Versuchen betont wurde, sehr darauf an, in *welcher Weise* man die Agenzien zusammengibt. Legt man das Hydroperoxyd vor und läßt unter sehr gutem

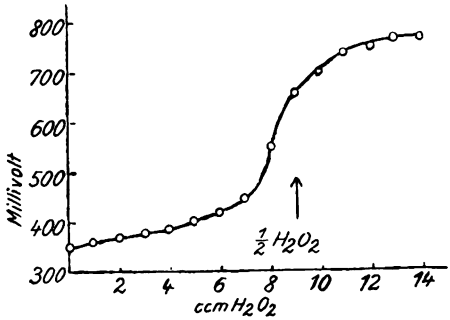


Fig. 2. Grenzfall $\frac{1}{2}$ H_2O_2.

Rühren verdünntes Ferrosalz zutropfen, so werden von einem Atom Eisen-(II) genau 3 Äquivalente Sauerstoff oder $1^1/_2$ Mol. H_2O_2 verbraucht. *Dies ist der eine Grenzfall* (vgl. Tab. I, II, 1—4 und Fig. 1).

Legt man dagegen das Ferrosulfat vor und gibt verdünntes Wasserstoffsuperoxyd allmählich hinzu, so hat man den *anderen Grenzfall.* In diesem Falle verbraucht man nur *ein* Äquivalent H_2O_2 (Fig. 2). Zwischen diesen zwei Grenzen bekommt man aber auch *Zwischenwerte,* wenn man nämlich das Eisensalz in größeren Portionen auf *einmal* und unter nur mäßigem Rühren zufließen läßt (vgl. meine

Digitized by Google

ältere Arbeit und Fig. 3). Solche Zwischenwerte lassen sich entsprechend meinen früheren Versuchen auch absichtlich erzielen, wie es bei dem zweiten der nachstehenden beiden Versuche geschehen ist, wo 1,59 statt 3 Äquivalenten H_2O_2 verbraucht wurden.

Versuch, Fig. 2 (Grenzfall). Anfangskonzentration 1 Mol Eisen-(II)-salz in 888 Liter; 10 ccm Eisen-(II)-ammonsulfat entsprechen 9,1 ccm H_2O_2 für $^1/_2$ O. Verbraucht wurden 8,0 ccm H_2O_2 statt 9,1 ccm.

In der Kurve Fig. 2 tritt der Wendepunkt nicht sehr scharf auf. Dies rührt daher, daß das Ferripotential und das Wasserstoffsuperoxydpotential nicht sehr weit voneinander liegen und daher das Ferripotential die Kurve schon etwas in die Höhe zieht, ehe das H_2O_2-Potential vorhanden ist. Goard und Rideal haben sich mit diesem Grenzfall nicht beschäftigt. Den gleichen Grenzfall kann man auch mit der oxydimetrischen Methode feststellen (vgl. unten).

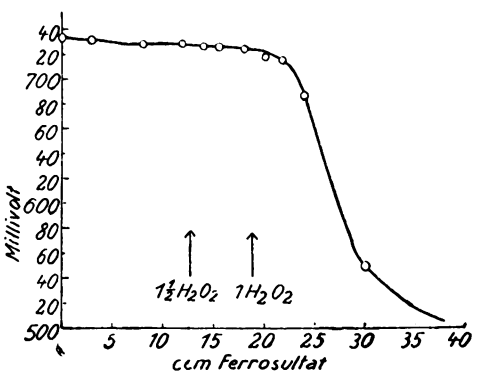


Fig. 3. Zwischenwert.

Versuch, Fig. 3 (Zwischenwert): 38,24 ccm Eisen-(II)-ammonsulfat entsprachen 10 ccm H_2O_2 für $^1/_2$ O. Verbraucht wurden 24,0 ccm Eisen-(II)-lösung statt der für 3 Äquivalente Sauerstoff berechneten 12,8 ccm. Anfangskonzentration 1 Mol H_2O_2 in 1900 Liter.

Untersuchung nach der Jodkaliumacceptormethode. Im Zusammenhang mit den vorstehenden Versuchen haben wir auch meine Versuche von 1901 nachgeprüft. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß man zu einer Mischung von Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd bei großer Ver-

Digitized by Google

dünnung unter starkem Umrühren Ferrosulfat in *kleinen Portionen* zutropfen läßt.

Tabelle I.

Versuchsergebnisse mit KJ als Acceptor.

1 Mol H_2O_2 in Liter	Verbrauchte Äquivalente H_2O_2
8900	3
2439	3
1758	3
924	3

Die neuerdings ausgeführten Titrationen haben das frühere Resultat vollkommen bestätigt. Sie ergeben sogar eine noch bessere Annäherung an den Wert von 2 Äquivalenten Jod. Es rührt dies davon her, daß die Eisen-(II)-lösung noch stärker verdünnt zur Anwendung gelangte, noch langsamer eingetropft wurde und in kleinerem Maßstab gearbeitet wurde. Außerdem wurden noch größere Verdünnungen mit einbezogen. Durch alles dies wird der auf Nebenreaktionen kommende Betrag so klein, daß er vernachlässigt werden kann. Gef. z. B. 2,4 bzw. 4,5 ccm, ber. 2,4 bzw. 4,4 ccm $^1/_{10}$-Jod.

Es werden also 3 Äquivalente H_2O_2 verbraucht, von welchen eines zur Umwandlung des Eisens in die zweiwertige Form dient und zwei in Form von freiem Jod auftreten.

Auffinden des Äquivalenzpunktes durch Abtasten. Das vorstehende Resultat läßt sich auch durch folgendes Verfahren nachkontrollieren, welches zugleich den chemischen Sinn des bei der potentiometrischen Methode erhaltenen Ergebnisses deutlich veranschaulicht. Wenn das Eisensalz 3 Äquivalente H_2O_2 verbraucht, so muß man *vor* dem Äquivalenzpunkt noch Wasserstoffsuperoxyd nachweisen können, hinter dem Äquivalenzpunkt aber Ferrosalz. Die Versuche haben dies bestätigt. Bis dicht vor dem Äquivalenzpunkt kann man Wasserstoffsuperoxyd nachweisen sowohl durch Titansäure als dadurch, daß man eine Spur Ferrosalz und

Digitized by Google

Jodkalium zugibt. Dagegen kann man mit angesäuertem Ferricyankalium kein Ferrosalz erkennen. Andererseits kann man *hinter* dem Äquivalenzprodukt Ferrosalz nachweisen. Es stellt also dieses Verfahren eine weitere Methode dar, welche das frühere Resultat bestätigt.

Oxydimetrische Untersuchung. Das gleiche Resultat läßt sich schließlich in noch viel einfacherer Weise erhalten, wenn man Ferrosalz zu überschüssigem, sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd gibt, einige Zeit wartet, ansäuert und dann das verbrauchte Wasserstoffsuperoxyd mit Permanganat zurücktitriert. Hierbei wird wiederum ein Verbrauch von 3 Äquivalenten H_2O_2 pro Atom zweiwertiges Eisen gefunden.

Zu 20 ccm Hydroperoxyd, welche 25,2 ccm Eisen-(II)-sulfat und 21,95 ccm $^1/_{10}$-Permanganat entsprachen und auf 2000 ccm verdünnt waren, wurden 4,2 ccm Eisen-(II)-sulfat nach vorheriger Verdünnung unter starkem Rühren sehr langsam zugetropft. Für das Zurücktitrieren ist es vorteilhaft, überschüssiges Permanganat zuzugeben und dieses jodometrisch zurückzumessen oder kleine Gesamtvolumina zu verwenden, weil in dieser großen Verdünnung die Permanganatfarbe etwas unscharf wird. Temp. 0°. Anfangskonzentration des Hydroperoxyds 1 Mol H_2O_2 in 1818 Liter.

Verbraucht 9,14 cm H_2O_2 statt berechnet für 3 Äquivalente H_2O_2 10,0 ccm. — 6,5 ccm Eisenlösung verbrauchten 15,63 ccm H_2O_2 statt berechnet 15,46 ccm.

Durch dieses Verfahren läßt sich auch der potentiometrisch etwas schwer zu bestimmende Grenzfall, bei welchem ein Eisen nur $^1/_2$ H_2O_2 verbraucht (vgl. oben Fig. 2), deutlich feststellen. Gef. 9,5 ccm H_2O_2, ber. 8,8 ccm.

Wir kommen somit auf vier unabhängigen Wegen zu dem gleichen Ergebnis: *Bei großer Verdünnung beansprucht 1 Atom Eisen-(II) 3 Äquivalente Hydroperoxyd*, von welchem zwei als O_2 gasförmig entweichen oder bei Gegenwart des Acceptors KJ auf diesen übertragen werden, während sich zugleich $Fe(OH)_3$ bildet. Die Reaktion ist nicht katalytisch und endet mit dem Übergang des gesamten Eisens in die Ferriform. Sie ist in diesem Umfang nur mit Ferrosalz, nicht mit Ferrisalz zu erzielen. Der quantitative Umsatz entspricht somit der Gleichung:

$$2\,FeSO_4 + 3\,H_2O_2 + 2\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 2\,H_2SO_4 + 2\,O \qquad (1)$$

Digitized by Google

und für den Acceptorversuch mit Jodkalium der Gleichung:

$$2FeJ_2 + 3H_2O_2 = 2Fe(OH)_3 + 4J. \quad (2)$$

Die Erklärung dieses Resultats, welche ich 1901 aufgestellt habe, ist, daß ein „Primäroxyd" der Stufe Fe_2O_5 entsteht. Hiernach entsteht dreiwertiges Eisen unter der Einwirkung des Hydroperoxyds überhaupt nicht direkt aus der Ferrostufe, sondern nur über das Eisen*peroxyd*, welches entweder spontan zur dreiwertigen Stufe zerfällt oder von hinzukommendem Ferrosalz sofort zur dreiwertigen Stufe reduziert wird.

Für die Annahme eines intermediären Eisenperoxyds kommen namentlich folgende Argumente in Betracht: Der quantitative Umsatz von 3 Äquivalenten ist stets reproduzierbar. Von dem Acceptor Jodkalium wird eine bestimmte Anzahl von Äquivalenten mitoxydiert, was sich auch als Zerfall eines *Eisenpentajodides* auffassen läßt. Der Verbrauch von H_2O_2 und der Umfang der Oxydation des Jodkaliums wird durch lokale Anhäufung des Eisens vermindert, d. h. *in dem aus der Annahme des Eisenperoxydes zu erwartenden Sinn* verändert. Durch möglichste Verteilung des Eisens wird er erhöht bis zur Grenze von insgesamt 3 Äquivalenten — Erscheinungen, welche sich aus der sekundären Reaktion des Eisenperoxydes mit dem Ferrosalz zwanglos erklären. Hierzu kommt nach Goard u. Rideal noch die schon erwähnte Eigentümlichkeit hinzu, welche die Potentialkurve (Fig. 1) hinter dem Äquivalenzpunkt zeigt.

Die summarische Reaktionsgleichung (1) läßt sich demnach auflösen in Einzelvorgänge, die unter Weglassung von Nebensächlichem in folgender Weise formuliert werden können:

$$2FeSO_4 + 3H_2O_2 = Fe_2O_5 + 2H_2SO_4 + H_2O$$
$$Fe_2O_5 = Fe_2O_3 + 2O$$

und die Gleichung (2) für den Jodkaliumacceptorversuch:

$$2FeJ_2 + 3H_2O_2 + 6KJ = 2FeJ_5 + 6KOH$$
$$2FeJ_5 = 2FeJ_3 + 2J_2$$
$$2FeJ_3 + 6KOH = 2Fe(OH)_3 + 6KJ.$$

Es will mir scheinen, daß man an der Annahme der intermediären Bildung eines Eisenperoxyds der Stufe Fe_2O_5

Digitized by Google

nicht mehr vorbeikommen kann und daß man ihr auch bei der Erklärung von Versuchen mit organischen Acceptoren, wie sie Wieland angestellt hat, Rechnung tragen muß. Auch scheidet die Möglichkeit, daß das Eisen-(II)-salz zwei Äquivalente H_2O_2 entsprechend einem Peroxyd FeO_2 verbrauchen könnte, völlig aus.

2. Einwirkung von Ferrosalz auf neutrales Hydroperoxyd von starker Konzentration.

Zu wesentlich *anderen* Ergebnissen sind wir gelangt, als wir *stärkere* H_2O_2-Konzentrationen untersuchten. Hier treten Schwankungen auf. Es werden zwar z. B. bei 1 Mol H_2O_2 in 500 Liter Wasser (Tab. II, 5) und noch etwas stärkeren Konzentrationen zuweilen noch nahezu die gleichen Werte wie im größten Verdünnungsgebiet beobachtet, aber die Resultate sind schwankend; man bekommt häufig auch solche Werte, welche merklich größer sind als 3 Äquivalente Sauerstoff. Es tritt also hier ein Umstand auf, der in größerer Verdünnung sich nicht bemerkbar macht.

Für die weitere Verfolgung dieser Vorgänge in noch größere Konzentrationen hinein, ist das potentiometrische Verfahren unbequem und bald überhaupt nicht mehr recht brauchbar. Auch die jodometrische Methode versagt. Auf

Tabelle II.

Versuchsergebnisse mit neutralem Hydroperoxyd.

Nr.	1 Mol H_2O_2 in Liter	Verbrauchtes H_2O_2 pro Atom Eisen(II):
1	6153	3 Äquivalente
2	3077	3 „
3	1930,5	3 „
4	1018	3 „
5	520	3,85 „
6	42,1	6 „
7	20,9	6,75 „
8	4,92	13,1 „
9	0,451	21,6 „
10	0,468	24,5 „

Digitized by Google

jeden Fall kommt man hier einfacher zum Ziel, wenn man durch Zurücktitrieren mit Permanganat den Verbrauch an Hydroperoxyd ermittelt.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Unter Benutzung einer an anderer Stelle[1]) beschriebenen mit einer Gasbürette kombinierten Versuchsanordnung ließ man das Ferrosalz tropfenweise zu dem Hydroperoxyd zufließen, schüttelte nach jedem Zusatz um, bis keine Volumvermehrung in der Gasbürette mehr erkennbar war, und setzte dies so lange fort, bis man eine genügende Menge von Ferrosalz zugegeben hatte. Hierauf wurde das unverbrauchte Hydroperoxyd mit Permanganat zurücktitriert. Die direkte Messung des entwickelten Sauerstoffvolumens ist infolge der Löslichkeit des Sauerstoffes in dem großen Flüssigkeitsvolumen zu ungenau. Die angewandte Menge Ferrosalz konnte aus dem Rest der im Trichter verbleibenden Menge berechnet werden.

Die Versuche ergeben folgendes: Mit zunehmender Hydroperoxydkonzentration wächst die Menge des freiwerdenden Sauerstoffes immer mehr und geht schließlich über jedes vernünftige stöchiometrische Verhältnis hinaus. Die erhaltenen Werte zeigen allerdings Schwankungen und sind nicht genau quantitativ, aber im *Prinzip* reproduzierbar; letzteres mit großer Sicherheit und Deutlichkeit. Es liegt dies daran, daß auch die Art, wie das Zugeben von Ferrosalz zu Hydroperoxd ausgeführt wird, eine Rolle spielt.

Es entsteht nun die Frage: *Wie ist dieser große Verbrauch von Hydroperoxyd zu erklären?* Man könnte zunächst an die Entstehung eines noch höheren Peroxydes als Fe_2O_5 denken und die Möglichkeit, daß ein solches durch konz. H_2O_2 entstehen kann, soll keineswegs bestritten werden. Indessen geht die Anzahl der umgesetzten Äquivalente H_2O_2 z. B. mit 24 doch über jedes, für ein höheres Peroxyd, selbst für ein Anlagerungsprodukt von H_2O_2 an ein Eisenperoxyd, denkbare Verhältnis hinaus. Wir stehen hier vor derselben Frage, welcher Wieland bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Eisen-(2)-salz bei Gegenwart organischer Säuren als Acceptoren begegnet ist. Es entsteht also nach unseren Versuchen bei genügend konz. Hydroperoxyd *auch ohne Acceptor* eine solche starke

[1]) Z. a. Ch. **141**, 38 (1924).

Digitized by Google

Anfangswirkung, welche *scheinbar* über jede stöchiometrische Erklärungsmöglichkeit hinausgeht, von der Art, welche Wieland als „*Primärstoß*“ bezeichnet.

Betrachtet man nun unsere Ergebnisse mit konz. und verdünntem H_2O_2 zunächst unabhängig von jeder theoretischen Deutung, so kann man folgendes aussagen: Man beobachtet in sehr konz. Hydroperoxyd einen sehr starken Verbrauch von diesem, welcher über jedes denkbare stöchiometrische Verhältnis für ein Eisenperoxyd hinausgeht. Geht man aber mit der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds mehr und mehr herunter, so gelangt man schließlich in ein Verdünnungsgebiet, wo *genau* 3 Äquivalente oder $1^1/_2$ Mol H_2O_2 von einem Atom 2 wertigen Eisens verbraucht werden. Dieser Verdünnungseffekt wird zwischen 500 und 1000 Liter auf 1 Mol H_2O_2 erreicht. Er ist bei etwa 1000 Liter Verdünnung jedenfalls erreicht und ändert sich nicht weiter bis zu sehr großer Verdünnung (1 Mol H_2O_2 in etwa 9000 Litern, Tab. I, 1), also man kann sagen bis zu unendlicher Verdünnung (vgl. Tab. I und II). Offenbar müssen *bei den großen Konzentrationen Vorgänge auftreten, welche in den großen Verdünnungen nicht mehr merklich vorhanden sind*, somit durch das Verdünnen verschwinden. Diese Vorgänge müssen den großen Mehrverbrauch an H_2O_2 verursachen, der bei starker Konzentration auftritt.

Welcher Art können diese Vorgänge sein? Der Gedanke liegt nahe, daß Eisen-(II)-salz zurückgebildet wird, welches dann immer aufs Neue reagiert. Wodurch aber könnte hier Eisen-(II)-salz entstehen? Man könnte zunächst an einen direkten Zerfall des Eisenperoxyds bis hinunter zur 2 wertigen Stufe denken. Dem widerspricht aber, daß mit sehr verdünntem H_2O_2 (vgl. oben) der Zerfall bei der Ferristufe endet. Andererseits ist diese Annahme auch deshalb wenig befriedigend, weil sie eine Handhabe für weitere Versuche nicht recht erkennen läßt.

Es könnte jedoch dieser Zerfall des Eisenperoxyds bis zur 2 wertigen Stufe *durch das überschüssige Hydroperoxyd* bewirkt werden. Das Wasserstoffsuperoxyd besitzt ja die Eigenschaft, sauerstoffreiche Substanzen, wie Übermangan-

Digitized by Google

säure und andere, unter Sauerstoffentwicklung zu reduzieren; es besitzt insbesondere auch die Eigenschaft, Superoxyde, die es selbst erst bildet, gleichzeitig wieder zu reduzieren, wie dies z. B. für Mangan und Blei bekannt ist. Man kann sogar sagen, diese Eigenschaft gehört so sehr zu den charakteristischen Eigenschaften des Hydroperoxyds, daß, sobald man überhaupt die Entstehung eines Eisenperoxyds in dem Reaktionsgemisch annimmt, auch mit dieser Reaktion gerechnet werden muß.

Man hat also hierin eine eigentlich notwendige Folgerung aus der Annahme eines Eisenperoxyds, und diese hat den Vorzug, daß sie den Mehrverbrauch von H_2O_2 in ungezwungener Weise erklärt und zugleich eine direkte Anknüpfung für weitere Versuche liefert. Es leuchtet ein, daß die Reduktion des Eisenperoxyds durch Wasserstoffsuperoxyd mit der Abnahme der Hydroperoxydkonzentration zurückgehen und daß sie umgekehrt mit zunehmender Hydroperoxydkonzentration sich mehr bemerkbar machen müßte.

Es entsteht also die Frage: *Kann man in den Reaktionsgemischen mit konz. Hydroperoxyd Ferrosalz nachweisen?* Der Versuch *bejaht* diese Frage und läßt zugleich erkennen, daß Ferrosalz gerade in den Ansätzen mit *konz.* Hydroperoxyd leichter nachweisbar ist, als in den Ansätzen mit großer Verdünnung, bei welcher die Nachweisbarkeit vielmehr allmählich abklingend verschwindet, ein Ergebnis, das paradox scheint, aber mit dem bekannten paradoxen Verhalten des Hydroperoxyds — zugleich oxydierend und reduzierend zu wirken — in voller Übereinstimmung ist.[1]) Man kann dieses Verhalten auch so beschreiben: das Hydroperoxyd wirkt als Acceptor gegenüber dem Peroxyd, welches es selbst bildet.

Versuche. 5 ccm neutrales Ferroammonsulfat (es wurden $^1/_{10}$, $^1/_{15}$, $^1/_{30}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ n-Lösungen verwendet) wurden in eisgekühltes Hydroperoxyd (10—30 ccm) eingetropft unter starkem Rühren im Laufe von etwa 8 Minuten, nachher wurde noch 2 Minuten gewartet und auf Ferrosalz geprüft. Zu diesem Zweck gab man zu einem Teil des dunkelbraun gefärbten Reaktionsgemisches *α,α'-Dipyridyl* in Aceton.

[1]) Vgl. Manchot, A. 325, 101 (1902).

Digitized by Google

Die Gegenwart von Ferrosalz ist an der blutroten Farbe zu erkennen, welche beim Stehen noch intensiver wird. Es sieht so aus, als ob sich noch immer neues Ferrosalz bildet, welches sich noch etwas vermehren kann, weil die komplexe Dipyridylverbindung des 2 wertigen Eisens gegen Wasserstoffsuperoxyd beständig ist. Wegen dieser Beständigkeit seiner Eisen-(II)-verbindung ist das Dipyridyl für das Auffinden des Ferrosalzes in diesem Reaktionsgemisch sehr geeignet. Ferrosalz wurde gefunden bei 5,96%; 5,64%; 4,7%; 0,87%; 0,58%; 0,29%; 0,21% H_2O_2, entsprechend den molekularen Konzentrationen 1 H_2O_2 in 0,57, 0,6, 0,72, 11,6, 17,4, 34,8 und 46,4 Liter.

Wurde nach dem Zugeben von Dipyridyl mit Schwefelsäure stark angesäuert, so blieb die Farbe zunächst bestehen, verblaßte jedoch nach längerer Zeit und verlor sich nach einigen Stunden schließlich ganz, was aus den Angaben von Blau[1]) als Säurewirkung zu verstehen ist.

Diese Beobachtungen haben wir natürlich zunächst mit einigem Mißtrauen betrachtet. Sie haben sich aber bei vielmaliger Wiederholung mit wiederholt neu dargestelltem reinem α,α'-Dipyridyl von scharf stimmendem Schmelzpunkt bestätigt. Da nach Blau die Eisen-(III)-verbindung des Dipyridyls aus Ferrisalz und Dipyridyl nicht direkt entsteht, somit hier gar nicht vorhanden ist, so kann nicht etwa erst die Ferriverbindung des Dipyridyls von H_2O_2 reduziert werden.

Ferricyankalium ist als Nachweismittel, wie Leerversuche mit Ferrosalz zeigten, viel weniger empfindlich und es dauert viel länger bis Färbung und Niederschlag auftreten. Auch kann man angesäuertes Ferricyankalium nur bei den niedrigeren H_2O_2-Konzentrationen verwenden, weil es von *starkem* H_2O_2 auch in saurer Lösung reduziert zu werden scheint.

Die weitere Verfolgung dieser Versuche hat ergeben, daß man auch von *Ferrisalz* ausgehend, bei sonst gleichem Ansatz wie vorstehend den Nachweis von Ferrosalz erbringen kann. Es wurde also bezüglich der Nachweisbarkeit von Ferrosalz in dem H_2O_2-reichen Reaktionsgemisch ungefähr gleiches beobachtet, einerlei ob man von Ferro- oder von Ferrisalz ausging. Hier hat nun folgende Überlegung Platz zu greifen: Es ist ganz zweifellos, daß die starke Anfangswirkung des Eisensalzes, um welches es sich hier handelt, nur durch Ferrosalz, nicht aber durch Ferrisalz hervorgerufen wird. Demnach kommt dem Nachweis der Reduzierbarkeit von Ferrisalz durch Wasserstoff-

[1]) Wiener Monatsh. 19, 647 (1898).

Digitized by Google

superoxyd unter diesen Bedingungen nur die Bedeutung eines accessorischen Arguments zu. Man kann sich vorstellen, daß in einem Medium, in welchem auch die dreiwertige Stufe schon labil ist, der direkte Abfall der fünfwertigen zur zweiwertigen Stufe oder aber das rasche Durchgleiten der dreiwertigen Stufe möglich ist. Andererseits ist ja in dem Zeitpunkt, wo die Prüfung auf Ferrosalz überhaupt ausgeführt werden kann, der Reaktionsabschnitt, in welchem nach dem Vorstehenden die Reduktion von Eisenperoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd eine fortwährende Regenerierung von Ferrosalz bewirken muß, *schon abgelaufen.*

Die Reaktion wird nicht katalytisch, weil die H_2O_2-Konzentration durch die Anfangswirkung sehr rasch bedeutend heruntergeht und damit auch die reduzierende Wirkung des Hydroperoxyds abnimmt, während zugleich das Eisen durch die sekundäre Nebenreaktion mehr und mehr in die viel unwirksamere Ferriform übergeht. Dagegen kann die entstehende Ferriverbindung einen katalytischen Prozeß bewirken, dessen Effekt aber gegenüber der sehr starken Wirkung des Ferrosalzes vernachlässigt werden kann, um so mehr, als wir bei den Versuchen von Tab. II, 5—9, nur sehr wenig Ferrosalz von ziemlicher Verdünnung zugaben.

Es sei noch erwähnt, daß man eine starke *positive Wärmetönung* beobachtet, wenn man etwas größere Mengen stärkerer Eisen-(II)-lösung in starkes Wasserstoffsuperoxyd einbringt. Einen interessanten Fall dieser Art hat man, wenn man festen Eisenvitriol in konzentriertes Hydroperoxyd, z. B. Perhydrol, einträgt. Es erfolgt eine sehr heftige Reaktion unter stürmischem Aufbrausen und starker Wärmeentwicklung, wobei sich basisches Eisensulfat bzw. Eisenoxyd abscheidet. Es muß also wohl auch hier eine Reduktion der entstehenden Ferristufe durch das Hydroperoxyd stattfinden, welche aber dann mit der raschen Zerstörung des Hydroperoxyds bald aufhört und auch dadurch zu Ende kommt, daß das gesamte Eisen in das ziemlich indifferente Eisenoxyd umgewandelt ist. Festes Ferriammonsulfat gibt unter gleichen Bedingungen eine ähnliche Reaktion, welche aber weniger heftig ist und langsamer in Gang kommt.

Digitized by Google

3. Die Vorgänge in saurer Lösung.

Die Vorgänge in saurer Lösung sind schwieriger zu verstehen und viel weniger übersichtlich als in neutralem Medium. Durch die Anwesenheit von freier Säure wird das Verhältnis der Geschwindigkeiten der einzelnen Vorgänge zueinander verschoben und dadurch ihre Trennung und Erkennung nebeneinander erschwert. Man darf annehmen, daß im ganzen die gleichen Vorgänge stattfinden wie in neutralem Medium. Bei den Versuchen mit der Jodkaliumacceptormethode wurde ja auch in saurer Lösung eine starke Anfangswirkung von Ferrosalz schon früher beobachtet.[1]) Es handelt sich also wohl hauptsächlich darum, daß die Säure das *Verhältnis* der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten zueinander verändert, etwa indem sie die reagierenden Stoffe ihrerseits durch Komplexbildung in Anspruch nimmt, somit die Geschwindigkeit verändert, mit welcher sie sonst reagieren würden.

Untersucht man nämlich zunächst die Vorgänge *bei sehr großer Verdünnung*, d. h. im Gebiet unserer Versuche von Kap. 1, so läßt sich folgender *Einfluß eines Säurezusatzes* erkennen: Gibt man *wenig* freie Säure zu, so wird, wie schon in meiner älteren Arbeit angegeben, das Verschwinden des zweiwertigen Eisens *verzögert*, also wird durch die Säure der *Oxydationsvorgang hier verlangsamt.* Setzt man aber *mehr* Säure zu, so ist jetzt im Gegenteil das zweiwertige Eisen besonders schnell verschwunden.

Versuche. 1 Mol H_2O_2 in 3542 Liter. Die angewendete Schwefelsäure wurde jedesmal auf genau 2000 ccm verdünnt und mit 13 ccm

1 Mol H_2SO_4 in Litern	Prüfung auf Ferrosalz ergibt
säurefrei	keine Bläuung
200	intensive Bläuung
100	starke Grünfärbung
40	schwächere Grünfärbung
20	schwache Grünfärbung
10	keine Färbung

[1]) Manchot u. Wilhelms, a. a. O., S. 2487.

Digitized by Google

H_2O_2 versetzt, von welchen 12,3 ccm 3 Äquivalenten H_2O_2, bezogen auf das angewandte Eisen-(II), entsprachen. Man tropfte hierzu unter starkem Rühren 5 ccm Eisen-(II)-ammonsulfat innerhalb $^1/_2$ Minute. Nach 2 Minuten ab Beginn wurde mit angesäuertem Ferricyankalium geprüft. Temp. 17° (siehe Tabelle S. 194).

Diese Beobachtungen beziehen sich auf sehr verdünntes Hydroperoxyd bei kaum mehr als 3 Äquivalenten H_2O_2 pro Atom Eisen.

Wenn man nun, entsprechend den obigen Ausführungen, annimmt, daß im Gebiet der *großen Verdünnungen* folgende Oxydationsvorgänge stattfinden, nämlich Einwirkung des Hydroperoxyds auf Ferrosalz unter Bildung von Eisenperoxyd und sekundäre Reaktion dieses Eisenpentoxydes mit noch vorhandenem Eisen-(II)-salz, so lassen sich die Beobachtungen über die Wirkung freier Säure in großer Verdünnung so verstehen: Der primäre Oxydationsprozeß wird durch Säure *verzögert*, der sekundäre Übertragungsprozeß dagegen wird durch Säure *beschleunigt*. Sonst müßte der Zusatz von noch mehr freier Säure das Verschwinden des zweiwertigen Eisens *erst recht* verzögern, während man gerade das Gegenteil beobachtet. *Im Zusammenspiel dieser Wirkungen wird offenbar der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der beiden Vorgänge vermindert.*

Mit konz. Wasserstoffsuperoxyd beobachtet man auch in saurem Reaktionsgemisch, daß sehr viel mehr Hydroperoxyd von einem Atom zweiwertigen Eisens zerstört wird, als der Entstehung des Eisenpentoxyds entsprechen würde. Also findet auch hier im Prinzip der gleiche Vorgang statt wie in neutraler Lösung von sehr konz. Hydroperoxyd. Der gesamte *Umsatz*, den 1 Atom zweiwertigen Eisens bewirkt, ist jedoch *bei Gegenwart von Säure viel geringer als in neutralem Reaktionsgemisch*, wenngleich er auch hier 3 Äquivalente pro Atom Eisen-(II) bedeutend übersteigt. (siehe Tabelle III S. 196).

Bei diesen Versuchen wurde Hydroperoxyd mit Wasser und Schwefelsäure so weit verdünnt, daß die Konzentrationen von Tab. III als Anfangskonzentrationen entstanden, und das sehr verdünnte Ferrosulfat allmählich zugetropft. Versuchstemp. 0°. Das unverbrauchte H_2O_2 wurde mit Permanganat zurücktitriert. Durch die Zerstörung des H_2O_2 und durch die zufließende Eisenlösung sinkt die Konzentration des Hydroperoxyds und der Schwefelsäure schließlich bedeu-

Digitized by Google

Tabelle III.

Nr.	1 Mol H_2O_2 in Liter	Verbrauchte Äquivalente H_2O_2	1 Mol H_2SO_4 in Liter
1	0,505	6	2,5
2	3,27	3,5	7,0
3	12,12	2,3	13,0
4	1,9	6,5	5,0
5	1,9	2,1	1,7
6	1,9	1,9	1,0

tend. Versuchsdauer 20 Minuten. Der Umsatz war bei dem ersten der genannten Versuche nach 6 Minuten viel kleiner als nach 20 Minuten.

Bei *gleicher Anfangskonzentration des Hydroperoxyds* (Tab. III, Nr. 4—6) nimmt der Verbrauch des Hydroperoxyds mit steigender Säurekonzentration ab. Trotz steigender Säurekonzentration (Tab. III, 1—3) nimmt er jedoch zu, wenn die H_2O_2-Konzentration gleichzeitig steigt. Die Säure vermindert also den Umsatz an H_2O_2 und sie *verlangsamt* ihn auch. Der Endzustand der Reaktion wird hier deutlich viel langsamer erreicht als im neutralen Reaktionsgemisch.

Die Entstehung von zweiwertigem Eisen unter der Wirkung von konz. Hydroperoxyd ist in saurer Lösung sehr viel schwieriger direkt nachzuweisen, weil, wie aus den Beobachtungen bei großer Verdünnung hervorgeht, durch die Beschleunigung der sekundären Reaktion das zweiwertige Eisen hier sehr rasch verschwinden muß. Andererseits werden die *Auffindungsreaktionen* für das zweiwertige Eisen durch die Anwesenheit von freier Säure *gestört*. Das Rotwerden von Ferrosalz beim Zusammenbringen mit α,α'-Dipyridyl wird durch Gegenwart freier Säure verlangsamt und daher kann vermutlich das zweiwertige Eisen rascher verschwinden, als es sich durch Auftreten der roten Farbe zu erkennen geben kann. Auf jeden Fall konnte bei den Ansätzen in saurer Lösung zweiwertiges Eisen mittels der Dipyridylreaktion nur bei geringem Säurezusatz noch nachgewiesen werden.

Wurden bei den Versuchen zum Nachweis von Ferrosalz bei sonst gleichem Verfahren, wie das oben für neutrales Reaktionsgemisch angegeben ist, dem Hydroperoxyd 1,5 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 und 3,0 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 zugesetzt, so war Ferrosalz noch nachweisbar, während bei Anwendung von 5 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 der Nachweis nicht mehr gelang.

Digitized by Google

Im neutralen Reaktionsgemisch gelingt dieser Nachweis dagegen leicht (vgl. oben). Aber auch im letzteren Falle ist das zweiwertige Eisen *dann* nicht nachweisbar, d. h. es bleibt die rote Farbe aus, wenn man *vor* dem α,α'-Dipyridyl freie Schwefelsäure zugibt. Doch läßt sich durch vorsichtiges Abstumpfen der Säure mittels Natronlauge die Rotfärbung hervorrufen.

4. Einwirkung von Hydroperoxyd auf Ferrosalz in Gegenwart von Acceptoren.

Acceptor Jodkalium. Mit Jodkalium als Acceptor kann man die Versuche nur in großer Verdünnung gut ausführen, weil sonst die Nebenreaktionen des Jodkaliums stören. In saurer Lösung macht sich dies noch störender bemerkbar, und man kann schließlich ein rein katalytisches System aufbauen, bei welchem der Unterschied zwischen den Wirkungen von Eisen-(II)- und Eisen-(III)-salz undeutlich wird oder ganz verschwindet. Dies ist von mir in der älteren Arbeit bereits angegeben worden und wurde neuerdings von Wieland[1]) bestätigt. Es ist klar, daß diese Umwandlung des nicht katalytischen Systems in ein katalytisches die Erkennung der Einzelvorgänge erschwert und die Verfolgung eines solchen katalytischen Systems nicht viel Aussicht auf neue Aufklärung bietet.

Mit starkem Hydroperoxyd in saurem Medium kommen noch neue Verwicklungen hinzu, weil z. B. das freiwerdende Jod von konz. Hydroperoxyd wieder weiter oxydiert wird. Gibt es also mit einem scheinbar so einfachen Acceptor wie Jodwasserstoff schon Komplikationen, so ist dies bei der Verwendung von organischen Säuren als Acceptoren noch mehr zu erwarten.

Acceptoren organische Säuren. Wir verdanken Wieland eine ausführliche Studie über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Ferrosalz in Gegenwart organischer Säuren. Wieland kommt zu dem Ergebnis, daß hier ein Umsatz stattfindet, welcher viel größer ist, als daß er

[1]) a. a. O., S. 61.

Digitized by Google

durch die Übertragungswirkung eines Eisenpentoxyds erklärt werden könnte, weil er über jedes denkbare stöchiometrische Maß hinausgeht, und den er deshalb als „Primärstoß" bezeichnet. Gegen diese Bezeichnung ist nichts einzuwenden, wenn sie nur eine in der Tat ganz treffende Beschreibung oder Benennung des Beobachtungsergebnisses sein soll. Wir sind aber der Ansicht, daß dieser „Primärstoß" als ein Zusammenspiel stöchiometrisch verlaufender Vorgänge aufzufassen ist, bei welchem nur die Summe der Einzeleffekte scheinbar dem stöchiometrischen Gesetz widerspricht.

Die Vorgänge in einem solchen System sind sehr verwickelt. Das System, enthaltend freie Säure und stärkeres Hydroperoxyd, würde nach Kap. 3 schon ohne den organischen Acceptor verwickelt sein. Es liegt aber nach den vorangehenden Untersuchungen wohl auf der Hand, daß die Vorgänge zwischen Hydroperoxyd und Eisen-(II)-salz durch die Gegenwart freier organischer Säuren nicht im Prinzip völlig verändert werden können. Es wird ja auch mit freier Jodwasserstoffsäure als Acceptor die starke Anfangswirkung beobachtet, welche für das Ferrosalz im Gegensatz zu Ferrisalz charakteristisch ist.[1])

Es darf also angenommen werden, daß auch hier durch die Reaktion von Hydroperoxyd mit Eisen-(II)-salz die Bildung von *Eisenperoxyd* erfolgt, daß ferner die *sekundäre Reaktion zwischen Eisenperoxyd und Eisen-(II)-salz* stattfindet und daß endlich auch die *Reduktionswirkung von konz. Hydroperoxyd*[2]) *zur Regenerierung von Eisen-(II)-salz* führt.

Es kommt also darauf an, in welche Beziehung der zugesetzte organische Acceptor, z. B. *Ameisensäure*, zu den genannten Vorgängen tritt. Das Zerlegen dieses Zusammenspiels in die Einzelvorgänge ist schwierig und wird weiter erschwert, dadurch daß die Wielandschen Versuche in schwefelsaurer Lösung angestellt werden (vgl.

---

[1]) Vgl. B. 34, 2487 (1901).

[2]) D. h. konzentrierteres als das sehr verdünnte von Kap. 1 (vgl. Tab. II).

Digitized by Google

Kap. 3) und zudem die zugesetzte Ameisensäure während der Reaktion mehr oder weniger verschwindet, wodurch die Säurekonzentration des Systems sich ändert.

Wir betrachten es nicht als unsere Aufgabe, dieses sehr komplizierte Zusammenspiel in den Einzelheiten aufzuklären. Wir möchten nur darauf hinweisen, daß wir einen scheinbar unerklärlichen Primärstoß, der alle stöchiometrischen Verhältnisse überrennt schon in *Abwesenheit* eines *Acceptors*, nämlich mit konz. Hydroperoxyd, beobachtet haben (vgl. oben), aber als auf der Regenerierung von Fe-(II)-salz beruhend erklären. Wir glauben also, daß auch in den Systemen mit organischem Acceptor die Regenerierung des Ferrosalzes ein wesentlicher Faktor ist. Wir begnügen uns deshalb mit noch ein paar Bemerkungen zu den Versuchen, wo Ameisensäure als Acceptor auftritt, weil hier immerhin noch der einfachste Fall vorliegt. Wenn wir Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd in Konzentrationen, welche Wieland anwendet, vermischen, jedoch mit der Abänderung, daß wir zunächst die Schwefelsäure und die Ameisensäure weglassen, und mit der weiteren Abänderung, daß wir das Eisen-(II)-salz ganz allmählich in das Hydroperoxyd eintropfen lassen, so können wir mit allen vier, von Wieland benutzten Konzentrationen die Entstehung von Ferrosalz, also auch in Abwesenheit von Ameisensäure, erkennen, entsprechend unseren obigen Versuchen. Geben wir aber dem System Schwefelsäure zu, so wird die Erkennung des Ferrosalzes erschwert oder unmöglich, wie wir glauben infolge der ungünstigen Verschiebung der Geschwindigkeitsverhältnisse, welche zufolge unseren Versuchen (Kap. 3) die zugesetzte Säure bewirkt.

In *neutraler* Lösung ist, wenn man die Ameisensäure fortläßt, bei den in Betracht kommenden Konzentrationen der Verbrauch von Hydroperoxyd sehr groß. Er ergibt sich nach Tab. II zu etwa 6—7 Äquivalenten auf 1 Fe für $1 H_2O_2$ in 15,5 Liter (Wielands Versuch C, S. 9). In *saurer* Lösung jedoch ist, zumal wenn das Eisensalz, wie es Wieland tut, mit Schwefelsäure und Hydroperoxyd auf einmal — wieder ohne Ameisensäure — vermischt wird,

Digitized by Google

der Verbrauch von Hydroperoxyd viel kleiner. Wir finden etwa 1,2 Äquivalente. Durch sehr langsames Zutropfen des Eisens ließ sich der Verbrauch auf etwa 2,4 Äquivalente steigern.

Setzt man aber dem System Ameisensäure zu, so kommt es gar nicht mehr darauf an, ob man das Ferrosulfat, wie Wieland auf einmal oder wie wir in möglichst großer Verteilung tropfenweise hinzugibt. Letzteres Verfahren steigert den Umsatz *entgegen aller sonstigen Erfahrung* nur noch unwesentlich.

Wir finden z. B. mit dem Wielandschen Verfahren für seinen Versuch C etwa 7,2 Äquivalente[1]) H_2O_2-Verbrauch, bei langsamem Zutropfen dagegen 7,6 Äquivalente. Die Ameisensäure kompensiert also die beiden Faktoren — lokale Anhäufung des Eisens und Säuregegenwart —, welche den Umsatz sehr vermindern würden, und sie *überkompensiert* deren Wirkung sogar bedeutend.

Wir ziehen hieraus folgende *Schlüsse*: Die Ameisensäure muß enorm empfindlich gegen Eisenperoxyd sein, und, indem sie um das Eisenperoxyd mit dem Eisen-(II)-salz konkurriert, die Reaktion von Ferrosalz mit Eisenperoxyd fast ausschalten. Dadurch wird allein schon der Umsatz, den ein zweiwertiges Eisenatom bewirkt, auf etwa 3 Äquivalente steigen. Wenn dies nun bei jedem Atom regenerierten zweiwertigen Eisens geschieht, so muß offenbar der Totalumsatz bedeutend wachsen.

Die Ameisensäure bewirkt also zunächst einmal eine gesteigerte Ausnutzung des von vornherein zugegebenen Ferrosalzes. Die gegenseitige reduzierende Wirkung von Eisenperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd könnte ferner in Gegenwart eines empfindlichen Acceptors so verlaufen, daß das aus dem Hydroperoxyd abgespaltene Sauerstoffatom noch schneller mit dem Acceptor reagiert, als es sich mit einem anderen Sauerstoffatom zum Molekül O_2 vereinigt. Dieses würde den Umsatz, bezogen auf das ursprünglich eingebrachte Ferrosalz auf 5 Äquivalente für den Zerfall

[1]) Wieland findet 8 Äquivalente. Der Unterschied ist belanglos und durch zufällige Verschiedenheiten der Arbeitsweise bedingt. Wir haben übrigens nur den Verbrauch von Hydroperoxyd bestimmt.

Digitized by Google

des Eisenperoxyds bis zur dreiwertigen Stufe und auf 6 Äquivalente für den Zerfall bis zur zweiwertigen Stufe steigern.

Wenn aber die Ameisensäure gegen das Eisenperoxyd so empfindlich ist, kann man sich weiter vorstellen, daß sie das Eisenperoxyd auch bis zur Zweiwertigkeit reduziert, daß also in einem Medium, in welchem schon das dreiwertige Eisen labil ist, die von Hydroperoxyd einerseits und von der Ameisensäure andererseits ausgehende Reduktionswirkung auch durch die dreiwertige Stufe hindurchgleitet oder sie überspringt, ähnlich wie dies auch beim Aufbau des Eisenperoxyds der Fall sein *muß* — letzteres, weil sonst der Unterschied zwischen Ferro- und Ferrisalzwirkung nicht so groß sein könnte. Es könnte auch sein, daß die Ameisensäure dieses Hindurchgleiten des Eisenperoxydzerfalls durch die dreiwertige Stufe begünstigt, etwa indem sie die Unstabilität der letzteren gegen starkes H_2O_2 erhöht. Nach unseren Erfahrungen steht der Fall des Ferricyankaliums nicht vereinzelt da, vielmehr dürften die verschiedensten Abstufungen der Reduzierbarkeit durch Wasserstoffsuperoxyd bei Ferrisalzen auftreten.

Diese Erörterung führt uns also zu dem Schluß, daß auch in den Wielandschen Systemen mit organischem Acceptor eine Regenerierung von Ferrosalz in allerdings komplizierter und schwer in ihr Zusammenspiel zerlegbarer Weise stattfindet und daß somit Erklärungsmöglichkeiten bestehen, welche jedenfalls die Annahme eines unstöchiometrischen Umsatzes entbehrlich machen. Während Wieland und Franke die Bildung eines Peroxyds von der Stufe Fe_2O_5 aus Ferrosalz und Wasserstoffsuperoxyd zwar nicht bestreiten, aber nicht als die Ursache für das Zustandekommen des „Primärstoßes“ ansehen, sind wir im Gegenteil der Meinung, daß die Bildung des Eisenperoxyds diejenige Reaktion ist, an welche sich in diesen Systemen das weitere Geschehen als Folgewirkung anschließt.

Digitized by Google

Höhere Terpenverbindungen. XXXII.[1]) Über Additionsreaktionen und die gelinde Permanganatoxydation der Dextro-pimarsäure;

von *L. Ruzicka* und *Fr. Balas.*

(4. Mitteilung zur Kenntnis der Dextro-pimarsäure.[1])

Mit 3 Figuren im Text.

[Aus den organisch-chemischen Laboratorien der Universitäten in Utrecht und Prag.]

(Eingelaufen am 14. Dezember 1927.)

In einer vorhergehenden Abhandlung[1]) wurde gezeigt, daß in der Dextro-pimarsäure zwei Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten sind, die in der Reaktionsfähigkeit allerdings voneinander stark abweichen. Während wir schon früher[2]) auf Grund der Molekularrefraktion der Ester der Dextro-pimarsäure die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen als sehr wahrscheinlich angenommen hatten, wurde deren Vorhandensein jetzt auch durch chemische Reaktionen nachgewiesen: die Anlagerung von 2 Mol Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung und die von 2 Atomen Sauerstoff durch Einwirkung von Benzopersäure. Bei beiden Anlagerungsreaktionen findet die Aufnahme des zweiten Mols bzw. Atoms der Addenden wesentlich schwerer statt als die des ersten. Man muß also annehmen, daß in der Dextro-pimarsäure eine „normale", leicht reagierende und eine reaktionsträge Doppelbindung anwesend ist. Unter Berücksichtigung dieses Befundes sollen hier einige Beobachtungen bei gewissen Additionsreaktionen der Dextro-pimarsäure besprochen werden.

Man ließ einige der bekannten Reagenzien für Kohlenstoffdoppelbindungen auf Dextro-pimarsäure einwirken und

[1]) XXXI. Mitteilung (zugleich 3. Mitteilung zur Kenntnis der Dextro-pimarsäure) erscheint etwa gleichzeitig im Rec.

[2]) Helv. 6, 681 (1923).

Digitized by Google

konnte dabei durchweg nur Umsetzung mit der reaktionsfähigeren Doppelbindung erzielen. So wird bei der Bromtitration nur 1 Mol Brom aufgenommen ohne Bromwasserstoffentwicklung, bei weiterem Bromzusatz findet gleichzeitig Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff statt. Weiter entstand bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Dextro-pimarsäure nur ein Mono-nitrosit. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Eisessiglösung[1]) der Dextropimarsäure konnte sowohl in der Wärme (100°) wie auch bei tieferer Temperatur nur die Bildung von Mono-chlorhydraten beobachtet werden: es wurden dabei drei verschieden krystallisierte isomere Chlorhydrate aufgefunden, aber für die Entstehung eines Dichlorhydrats liegen keine Anhaltspunkte vor. Es wäre noch denkbar, daß ein solches vielleicht in den amorphen Nebenprodukten bei der Chlorwasserstoffanlagerung enthalten sein könnte. Es sei noch erwähnt, daß sich aus einem der Chlorhydrate die Dextropimarsäure durch Erhitzen mit Chinolin auf 250° wieder regenerieren ließ. Die Durchführung dieser Umsetzungen bei sehr energischen Bedingungen ist ein weiterer Beleg für die überaus große Beständigkeit der Dextro-pimarsäure gegen die sonst in der Terpenreihe leicht umlagernd wirkenden Agenzien: starke Säuren und höhere Temperatur.

Die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen der Dextropimarsäure weicht also in einigen Punkten von denen der Abietinsäure ab. Während sich die Abietinsäure bei der direkten Bromaddition und der Nitrositbildung[2]) gleich der Dextro-pimarsäure verhält, und auch die Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung in beiden Fällen die gleiche ist, wenn sie auch nicht gleich leicht verläuft, so ist bei der Halogenwasserstoffanlagerung ein Unterschied zu konstatieren, da die Abietinsäure sowohl 2 Mol

---

[1]) Vesterberg, B. 19, 2167 (1886), hatte früher bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Dextro-pimarsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung keine Veränderung beobachtet.

[2]) Aschan und Simola, B. 55, 2952 (1922).

Digitized by Google

Bromwasserstoff[1]) wie auch 2 Mol Chlorwasserstoff[2]) aufnimmt.

Im Zusammenhange damit war es von Interesse, das Verhalten der Dextro-pimarsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat kennen zu lernen, da es sich ja hier auch um eine primäre Addition von Hydroxylgruppen handelt. Bei Abietinsäure konnte sowohl die Bildung einer Dioxy-[3]) wie einer Tetraoxysäure[4]) beobachtet werden. Wir haben die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Dextro-pimarsäure und die nachfolgende Aufarbeitung der Oxydationsprodukte unter sehr ähnlichen Bedingungen durchgeführt wie bei der Gewinnung der Dioxy-abietinsäure. Es entstand dabei in etwa 10-proc. Ausbeute eine gut krystallisierte Dioxysäure vom Schmelzp. 224°. Daneben wurde in kleiner Menge noch eine wohl isomere Säure vom Schmelzp. 239° beobachtet. Die Hauptmenge der Oxydationsprodukte ist auch hier wie bei der Abietinsäure amorph.

Die Abietinsäure und die Dextro-pimarsäure zeigen also das gleiche Verhalten bei verschiedenen Oxydationsreaktionen. Trotz des Vorhandenseins zweier Kohlenstoffdoppelbindungen verhalten sich die beiden Säuren dabei je nach der Art des Oxydationsmittels wie eine einfach, zweifach oder dreifach ungesättigte Verbindung: durch Permanganat werden zwei Hydroxylgruppen an eine Doppelbindung addiert, durch Benzopersäure zwei Sauerstoffatome an die zwei Doppelbindungen angelagert, während schließlich beide Säuren 3 Mol Ozon aufnehmen. Man muß allerdings annehmen, daß sich die drei Ozonmoleküle wohl nicht vollständig in Ozonidbindung befinden; unter dieser Voraussetzung schließt sich dann das Verhalten der beiden Säuren bei der Oxydation eng an das bei den anderen Additionsreaktionen an: es reagieren je nach der Natur der Reaktion eine oder beide Doppelbindungen.

[1]) Levy, Z. an. Ch. 81, 145ff. (1913), Classen-Festschrift.

[2]) Rau und Simonsen, Indian Forest Records (Chem. Ser.), Vol. XI. Part. VI, 1 (1925).

[3]) Ruzicka und Meyer, Helv. 6, 1097 (1923).

[4]) Levy, B. 42, 4305 (1909); 59, 1302 (1926); Aschan und Levy, B. 60, 1923 (1927).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von *J. Puncochar.*[1])

Oxydation der Dextro-pimarsäure mit wenig Kaliumpermanganat (= 2O).

10 g Dextro-pimarsäure wurden unter Erwärmen in 340 ccm 0,1n-Kalilauge gelöst und die Lösung dann in 5 Liter[2]) lauwarmes Wasser gegossen. Nach dem Erkalten wurde dazu unter Rühren mit der Turbine im Laufe von 10 Stunden allmählich eine Lösung von 7,6 g Kaliumpermanganat (2O) in 500 ccm Wasser zugetropft, wobei die Temperatur bei 10—15° gehalten wurde. Nach der Entfärbung des Kaliumpermanganats wurde der ausgeschiedene Braunstein abfiltriert und die Lösung bis auf etwa 800 ccm am Wasserbade eingedampft, wonach nochmals kleine Mengen des gefällten Braunsteins filtriert wurden.

Auf diese Weise wurden 100 g Dextro-pimarsäure oxydiert, wobei schließlich 8 Liter einer schwach gelben Lösung der Oxydationsprodukte erhalten wurde. Die darin gelösten Stoffe wurden durch fraktionierte Fällung, zuerst mit Kohlensäure, dann mit Eisessig und schließlich mit Salzsäure abgeschieden. Bei jedem Fällungsmittel wurden einige Unterfraktionen abgetrennt, um durch deren gesonderte weitere Verarbeitung eine leichtere Scheidung eines etwa vorhandenen Gemisches erzielen zu können.

Fällung mit Kohlensäure. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung macht sich nach einiger Zeit (etwa 20—25 Minuten) eine Trübung bemerkbar und nach einigen Minuten beginnt sich ein voluminöser Niederschlag abzuscheiden. Nach dem Abfiltrieren und gründlichen Waschen mit Wasser wurde der Niederschlag getrocknet. In die Mutterlauge wurde dann nochmals nacheinander etwa 1 Std., dann 7 Stdn. und schließlich 10 Stdn. Kohlendioxyd eingeleitet und die entstandenen Niederschläge gesammelt. Diese

[1]) Vgl. dessen Diss., Prag 1926.

[2]) Die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes der Dextro-pimarsäure zwingt zur Anwendung einer so großen Menge Lösungsmittel.

Digitized by Google

schmelzen alle unscharf bei ungefähr 100°, betragen zusammen etwa 30 g und wurden gesondert zunächst aus 70-proc. und dann aus 95-proc. Alkohol umkrystallisiert. Aus allen 4 Fraktionen wurde in beträchtlicher Menge Dextro-pimarsäure gewonnen, die nach Schmelzpunkt, spez. Drehung und Elementaranalyse mit der Ausgangssäure identisch war. Aus der 4. Fraktion gewann man außerdem noch etwa 0,3 g der Dioxysäure vom Schmelzp. 217—218°, die mit dem Produkt von der Eisessigfällung identisch war und mit demselben zusammen weiter verarbeitet wurde. Die Trennung dieser kleinen Menge Dioxysäure von beigemengter Dextro-pimarsäure gelang dadurch, daß die Dextro-pimarsäure über das krystallisierte Ammoniumsalz abgeschieden wurde.

Fällung mit Essigsäure (*Gewinnung der Dioxy-dextro-pimarsäure*). Nachdem man sich durch nochmaliges längeres Einleiten von Kohlendioxyd überzeugt hatte, daß keine Substanz mehr gefällt wird, wurden durch zweimaligen vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zwei Niederschläge gewonnen, die nach dem Waschen und Trocknen etwa 34 g betragen und unscharf bei etwa 110° schmelzen. Durch Umkrystallisieren aus 70-proc. und dann aus 95-proc. Alkohol erhielt man etwa 9 g Krystalle, die bei 218—220° schmelzen. Bei weiterem viermaligen Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt der in Form von Nädelchen krystallisierenden Substanz auf 224° (unter Zersetzung) und änderte sich bei weiterem Umlösen nicht. $\alpha_D = +6{,}8°$ (in etwa 4-proc. alkoholischer Lösung). Die Säure ist in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester und Äther sowie in verdünnter Lauge ziemlich leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich. Die Säure gibt zum Unterschied von Dextro-pimarsäure nur ein gelatinöses Ammoniumsalz. Aus der Mutterlauge konnte noch eine kleine Menge Dihydrosäure vom selben Schmelzpunkt, aber etwas höherer Drehung gewonnen werden: $\alpha_D = +8{,}6°$ (in etwa 4-proc. alkoholischer Lösung). Die Gesamtausbeute an analysenreiner Säure betrug mindestens 7 g aus 100 g

Digitized by Google

Dextro-pimarsäure. Zur Analyse wurde die Säure im Vakuum bei 110° getrocknet.

0,2233 g Subst.: 0,5833 g CO_2, 0,1898 g H_2O. — 0,0924 g Subst.: 0,2415 g CO_2, 0,0783 g H_2O. — 0,1578 g Subst.: 0,4119 g CO_2, 0,1345 g H_2O. — 0,1809 g Subst. verbrauchen 5,49 ccm 0,1 n-Kalilauge.[1])

$C_{20}H_{32}O_4$	Ber. C 71,37	H 9,60
	Gef. „ 71,27, 71,31, 71,25	„ 9,51, 9,48, 9,54

Mol.-Gew. ber. 336,3, gef. 329,5.

Diacetat der Dioxy-dextro-pimarsäure. 0,8 g Dioxysäure wurden 3 Stunden mit 3 g Essigsäureanhydrid und einer kleinen Menge geschmolzenen Natriumacetats auf 130° erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde im Vakuum abgesaugt, der Rückstand einigemal mit Wasser durchgerührt und dann aus Essigester umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen Nädelchen schmelzen bei 235° und sind in Benzol fast unlöslich. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,0523 g Subst.: 0,1320 g CO_2, 0,0403 g H_2O. — 0,0913 g Subst.: 0,2289 g CO_2, 0,0712 g H_2O.

$C_{24}H_{36}O_6$	Ber. C 68,53	H 8,64
	Gef. „ 68,86, 68,41	„ 8,62, 8,72.

Bei fraktionierter Krystallisation der zweiten Essigsäurefällung wurden 0,5 g einer gleichfalls in Form von Nädelchen krystallisierenden Substanz erhalten, die bei 239° (unter Zersetzung) schmilzt. Nach der Analyse liegt hier auch eine Dioxysäure vor.

0,1133 g Subst.: 0,2954 g CO_2, 0,0958 g H_2O. — 0,1338 g Subst.: 0,3500 g CO_2, 0,1117 g H_2O.

$C_{20}H_{32}O_4$	Ber. C 71,37	H 9,60
	Gef. „ 71,13, 71,37	„ 9,46, 9,34.

Fällung mit Salzsäure. Durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure wurden zwei Niederschläge von je 5 g gewonnen, die unscharf bei etwa 110° schmelzen. Durch Umkrystallisieren aus 70-proc. und dann aus 95-proc. Alkohol konnten bei 220—221° schmelzende, von der Dioxysäure verschiedene Nädelchen gewonnen werden, die noch genauer untersucht werden müssen.

---

[1]) Die Substanz war in Alkohol gelöst.

Digitized by Google

Einwirkung von Brom auf Dextro-pimarsäure.

Trotz verschiedener Versuche ist es nicht gelungen, ein krystallisiertes Bromadditionsprodukt zu gewinnen. Dagegen konnte die Brommenge bestimmt werden, welche die Dextro-pimarsäure ohne Bromwasserstoffentwicklung entfärbt.

1,5480 g Dextro-pimarsäure wurden in 40 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und zu der auf -3^0 abgekühlten Lösung tropfenweise eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff (1 ccm = 0,290 g Br) zugefügt. Es wurden 0,841 g Brom rasch entfärbt, ohne daß Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar gewesen wäre. Bei weiterem Bromzusatz findet die Entfärbung etwas langsamer und unter Abgabe von Bromwasserstoff statt. Die für 1 Mol Brom berechnete Menge ist 0,838 g.

Nitrosit der Dextro-pimarsäure.

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift, die Aschan und Simola[1]) für die Gewinnung des Nitrosits der Pinabietinsäure angeben. Infolge der beträchtlich geringeren Löslichkeit der Dextro-pimarsäure[2]) mußte hier auf 2 g Säure 65 g des als Lösungsmittel dabei benutzten Benzols genommen werden. Das Nitrosit wurde durch viermaliges Fällen der Benzollösung mit Petroläther gereinigt. Es wurde so als ein schwach grüngelbes mikrokrystallinisches Pulver erhalten, das bei 79—80° unter Zersetzung schmilzt und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Zur Analyse wurde es bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet.

0,1271 g Subst.: 8,4 ccm N_2 (20°, 754 mm). — 0,1476 g Subst.: 9,6 ccm N_2 (18°, 758 mm).

$C_{20}H_{30}O_5N_2$ Ber. N 7,41 Gef. N 7,64, 7,61.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Eisessiglösung der Dextro-pimarsäure in der Kälte.

In eine Lösung von 20 g Dextro-pimarsäure in 4,5 Liter Eisessig, der so viel Wasser enthielt, daß er bei Abkühlen auf 6—8° eben teilweise zu erstarren beginnt, wurde

[1]) B. 55, 2952 (1922).

[2]) Der Löslichkeitsunterschied gegenüber der Abietinsäure ist sehr bedeutend. Vgl. Anm. 2, S. 205.

Digitized by Google

trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich schließlich die Lösung braun färbte. Diese wurde verschlossen im Dunkeln 11 Tage stehen gelassen und dann im dünnen Strahle unter gutem Rühren in viel Wasser eingegossen. Der abgeschiedene flockige Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren gut mit Wasser gewaschen. Durch eine sorgfältige fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gelang es daraus drei isomere Monochlorhydrate zu gewinnen. Mit steigendem Schmelzpunkt derselben nimmt auch die Löslichkeit in Alkohol ab. Die Substanzen wurden schließlich aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert.

1. *Chlorhydrat vom Schmelzp. 232°* (unter Zersetzung). Die Ausbeute an der in farblosen kleinen Tetraedern krystallisierenden reinen Substanz war etwa 0,5 g. Die Löslichkeit in Aceton und Alkohol ist sehr gering. $\alpha_D = +13{,}6°$ (in etwa 1-proc. Lösung in 95-proc. Alkohol).

0,1690 g Subst.: 0,0727 g AgCl. — 0,1540 g Subst.: 0,0654 g AgCl.

$C_{20}H_{31}O_2Cl$ Ber. Cl 10,48 Gef. Cl 10,64, 10,51.

2. *Chlorhydrat vom Schmelzp. 184°* (unter Zersetzung). Dieses bildete den Hauptanteil des Gemisches und krystallisiert auch in gut ausgebildeten Krystallen (vgl. weiter unten). $\alpha_D = +47{,}3°$ (Konz. wie bei 1).

0,1376 g Subst.: 0,0587 g AgCl. — 0,1714 g Subst.: 0,0735 g AgCl.

$C_{20}H_{31}O_2Cl$ Ber. Cl 10,48 Gef. Cl 10,55, 10,61.

3. *Chlorhydrat vom Schmelzp. 125°* (unter Zersetzung). Dasselbe wurde in dreikantigen farblosen Prismen gewonnen, die zum Unterschied von den beiden obigen Chlorhydraten in Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Im analysenreinen Zustand wurden etwa 0,4 g erhalten. $\alpha_D = -20{,}5°$. (Konz. wie bei 1.)

0,1436 g Subst.: 0,0610 g AgCl. — 0,1573 g Subst.: 0,0674 g AgCl.

$C_{20}H_{31}O_2Cl$ Ber. Cl 10,48 Gef. Cl 10,51, 10,60.

In den Mutterlaugen des ursprünglichen Chlorhydratgemisches sind in beträchtlicher Menge amorphe chlorhaltige Produkte enthalten.

Digitized by Google

Bei einem zweiten Versuch der Chlorhydratherstellung, der anscheinend unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, konnte nur das bei 125° schmelzende Chlorhydrat isoliert werden.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Eisessiglösung der Dextro-pimarsäure bei 100°.

In eine Lösung von 20 g Dextro-pimarsäure in 250 ccm Eisessig wurde bei 100° am Rückflußkühler 2 Stunden im raschen Strome trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach 12stündigem Stehen wurde die braunrote Lösung unter Umrühren langsam in 4 Liter Wasser gegossen, und der fast farblose Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren gründlich mit Wasser gewaschen. Durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem und 95-proc. Alkohol gelang es, hier nur das bei 184° schmelzende Chlorhydrat zu gewinnen. Die Ausbeute betrug bei wiederholten Versuchen 25—30 Proc. $\alpha_D = +47{,}4°$ (in etwa 1-proc. Lösung in 95-proc. Alkohol), also genau gleich wie bei dem in der Kälte hergestellten Chlorhydrat.

0,1242 g Subst.: 0,3238 g CO_2, 0,1029 g H_2O. — 0,1439 g Subst. 0,3746 g CO_2, 0,1191 g H_2O. — 0,1372 g Subst.: 0,0572 g AgCl. — 0,1490 g Subst.: 0,0626 g AgCl.

$C_{20}H_{31}O_2Cl$.	Ber.	C 70,95		H 9,16		Cl 10,48	
	Gef.	„ 71,13,	71,03	„ 9,27,	9,26	„ 10,31,	10,39.

Herr Dr. Fr. Ulrich, der im mineralogischen Institut der Karls-Universität in Prag die Krystalle des Chlorhydrats untersuchte, berichtet darüber folgendes:

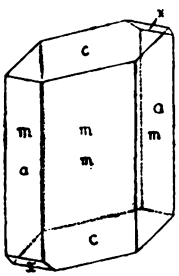


Fig. 1.

„Die Krystalle weisen zweierlei Habitus auf: sie sind einerseits kurzsäulig nach der Vertikale (Fig. 1), andererseits tafelig nach der Basis *c* (001) (Fig. 2a u. b). Der Typus ist bei beiden derselbe; sie gehören dem monoklinen System an, nach der Flächenausbildung zur Holoedrie. In der angenommenen Stellung repräsentieren diese Krystalle folgende Kombinationen: *a*(100), *c*(001), *x*($\bar{1}$01), *m*(110). Bei zwei Krystallindividuen wurden auch die Pyramidalflächen beobachtet, die jedoch wegen der schlechten Beschaffenheit nicht bestimmt wurden. Die Flächen der vertikalen Zone reflektieren

Digitized by Google

sonst sehr gut; infolgedessen ist auch die Übereinstimmung der bei verschiedenen Krystallen gemessenen Winkel dieser Zone sehr gut. Dagegen gab die Base nicht in einem einzigen Falle ein einfaches Signal, da dieselbe immer vielfach gebrochen und gekrümmt war. Auch die Position der Fläche x variierte ziemlich und aus diesem Grunde wurden die Krystallelemente nicht genauer als auf die dritte Dezimale berechnet. Das Parameterverhältnis ist also $a : b : c =$ 2,117:1:1,863, $\beta = 100^\circ\ 01'$. Bei der Berechnung der Elemente wurden folgende durchschnittlichen Werte als Grundlage genommen:

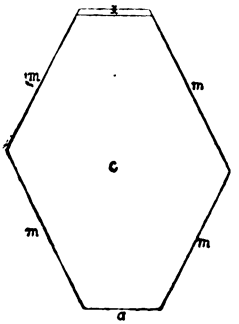


Fig. 2a.

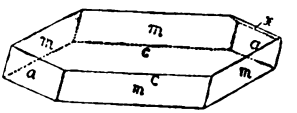


Fig. 2b.

(100) : (110) = 64° 22,5′ (Mittel aus 35 Messungen an 10 Krystallen),

(100) : (001) = 79° 59′ (Mittel aus 10 Bestimmungen),

(001) : ($\bar{1}$01) = 45° 38′ (Mittel aus 10 Bestimmungen).

Es wurde eine sehr gute Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoid (100) beobachtet. Im Mikroskop löschen diese Krystalle, übereinstimmend mit der geometrisch festgestellten Symmetrie, auf der Basis parallel zur Kante (100) : (001) aus, und die Spaltblättchen nach (100) parallel zur vertikalen Kante. Die optische Achsenebene liegt im Klinopinakoid (010), die Krystalle sind optisch inaktiv, die scharfe Bisektrix α steht fast senkrecht zur (100), $2E$ beträgt etwa 100°. Die Lichtbrechung für β nähert sich sehr dem Werte von 1,554″.

Versucht man durch ein energisches und länger fortgesetztes Einwirken von Chlorwasserstoff auf Dextropimarsäure etwa die Anlagerung eines zweiten Molekels Bromwasserstoff zu erzwingen, so läßt sich nur das bei 184° schmelzende Monochlorhydrat, allerdings in schlechterer Ausbeute gewinnen. Nebenbei werden nur amorphe Produkte beobachtet.

Chlorwasserstoffabspaltung. 3 g des Chlorhydrats vom Schmelzp. 184° wurden im Wasserstoffstrome mit 6 g Chinolin während $1^1/_2$ Stunden im Ölbade auf 250° erhitzt, wobei sich die Lösung braun färbte. Nach dem Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Wasser und verdünnter Salzsäure wurde die ätherische Lösung stark konzentriert. Die

Digitized by Google

abgeschiedenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert, wobei schließlich in kleiner Menge fast reine Dextropimarsäure erhalten wurde. Deren Schmelzpunkt lag bei 210—212° und $\alpha_D = +57{,}5°$ (in etwa $^1/_2$-proc. alkoholischer Lösung). Mit reiner Dextro-pimarsäure gemischt, wird keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet.

Der Chlorwasserstoff ist in diesem Chlorhydrat ziemlich fest gebunden, denn z. B. bei mehrstündigem Kochen mit 10-proc. alkoholischer Kalilauge tritt keine bemerkenswerte Abspaltung ein; das Chlorhydrat kann danach unverändert zurückgewonnen werden.

Über das Ergosterin der Hefe II[1]);

von *Fritz Reindel* und *Eugen Walter.*

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule München.]

(Eingelaufen am 20. Dezember 1927.)

Seit unserer ersten Mitteilung ist das Ergosterin, das bis dahin ein wenig beachtetes Sterin war, dank der Arbeiten von Windaus, Heß, Pohl und anderen in den Mittelpunkt des allgemeinen Interesses gerückt. Wir haben inzwischen die Arbeiten an diesem Sterin nach der rein chemischen Seite hin fortgesetzt und sind durch die großzügige Unterstützung mit Material seitens der Firmen: E. Merck, Darmstadt und I. G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld[2]), in der Lage, eine Reihe von Unstimmigkeiten, die beim Arbeiten in kleinem Maßstabe bestehen blieben, zu beseitigen.

Diese betreffen zuerst die aus dem Ergosterin dar-

[1]) A. 452, 34 (1927).

[2]) Wir gestatten uns, den Direktionen der beiden Werke auch hier unsern besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

gestellten, früher beschriebenen hydrierten Sterine. Vor allem zeigte sich, daß das vor etlichen Jahren zuerst von Windaus[1]) beschriebene Ergostanol, von uns *α-Ergostanol* genannt, seinen Namen zu Unrecht trägt. Es ist kein total hydriertes Sterin, sondern enthält eine Doppelbindung und ist rein formell ein Isomeres des Cholesterins. Dies geht nicht nur aus der Wasserstoffaufnahme des drei Doppelbindungen enthaltenden Ergosterinacetats hervor, die genau 2 Mol. Wasserstoff entspricht, sondern auch aus den Ergebnissen besonders sorgfältig durchgeführter Analysen.

Wir haben natürlich versucht, die Doppelbindung des α-Ergostanols, das nunmehr als *α-Ergostenol* (Tetrahydroergosterin) zu bezeichnen ist, auch noch anderweitig zu charakterisieren. Nach der eindeutigen Festlegung der 3 Doppelbindungen des Ergosterins durch Mac Lean und Thomas mit Hilfe der Wijsschen Jodzahl wandten wir zunächst auch diese Methode an. Während Cholesterin noch relativ brauchbare Ergebnisse lieferte, fanden wir, daß weder bei Ergosterinacetat noch bei dem Acetat des α-Ergostenols sich verwertbare, eindeutige Ergebnisse erzielen lassen. Die Anlagerung des Halogens an die vorhandenen Lückenbindungen ist selbst unter den mildesten Bedingungen (Chlorjod, Verwendung von Pyridin–Perbromidsulfat) überlagert von oxydativen Vorgängen, die das Ergebnis beeinträchtigen, wenn man nicht, wie beim Cholesterin, das Anlagerungsprodukt in reiner krystallisierter Form fassen kann.

Die Bestimmung der Jodzahl scheint uns daher keine geeignete Methode zu sein zur Ermittlung der Anzahl von Doppelbindungen in der Sterin- und besonders in der Ergosterinreihe; derartige Beobachtungen sind ja auch schon von anderer Seite gemacht worden.[2])

Windaus[3]) hat aus dem α-Ergostenol, das damals für gesättigt galt, auf dem Wege über das α-Chlorergostan durch Reduktion mit metallischem Natrium und Amylalkohol einen gesättigten Grundkohlenwasserstoff der Reihe, das Ergostan, vom Schmelzp. 72—73° dargestellt, das der Art seiner Reinigung nach (Ausschütteln des Rohproduktes

[1]) H. 124, 8 (1923). [2]) C. 1927, II, 1849. [3]) a. a. O.

Digitized by Google

mit Essigsäureanhydrid + konzentrierter Schwefelsäure) keine Lückenbindung mehr enthalten kann. Bei dieser Sachlage muß man wohl annehmen, daß die letzte vorhandene Doppelbindung von der reduzierenden Wirkung des nascierenden Wasserstoffs erfaßt worden ist. Allerdings bleibt α-Ergostenol unter denselben Bedingungen unverändet.

Es war nun die Frage, ob die im α-Ergostenol noch vorhandene Doppelbindung überhaupt nicht zu hydrieren ist. Wir haben bis jetzt keinen Katalysator gefunden, mit dem dies auf direktem Wege möglich ist. Versuche mit Nickel unter höherem Druck sind noch nicht abgeschlossen.

In unserer früheren Mitteilung haben wir jedoch gezeigt, daß das Acetat des α-Ergostenols unter der Wirkung gasförmiger Salzsäure in Chloroformlösung eine Isomerisierung erleidet zum Acetat des β-Ergostenols, das seinerseits mit Platin und Wasserstoff behandelt unter Wasserstoffaufnahme γ-Ergostylacetat neben α-Ergostenolacetat lieferte (vgl. Tabelle auf S. 39 unserer ersten Arbeit). Die Wasserstoffaufnahme bei dieser Behandlung war damals unerklärlich. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit findet auch diese Unstimmigkeit jetzt ihre zwanglose Aufklärung. Das früher als β-Ergostylacetat bezeichnete, nunmehr als partiell hydriert erkannte Sterin, ist trotz scharfen Schmelzpunktes ein Gemisch (Molekülverbindung) von unverändertem Acetat des α- und β-Ergostenols; letzteres enthält die Doppelbindung des α-Ergostenolacetats an anderer, nunmehr für katalytische Hydrierung erreichbarer Stelle. Die früher festgestellte Wasserstoffaufnahme entspricht der jeweiligen Ausbeute an γ-Ergostylacetat, welches von den bisher genannten Sterinen das alleinige total hydrierte der Reihe darstellt. Nach diesem Verhalten des Ergosterinacetats bei der katalytischen Hydrierung waren wir eine Zeitlang geneigt anzunehmen, daß die dritte ungesättigte Stelle des Moleküls gar nicht in Form einer wahren Doppelbindung, sondern vielleicht als labiler (3- oder 4)-Ring vorliegt und erst durch Isomerisierung unter der Wirkung gasförmiger Salzsäure eine wirkliche Doppelbindung sich ausbildet. Ein derartiges Verhalten hätte ja in der Isomerisierung bicyclischer Terpene zu monocyclischen ungesättigten Verbin-

Digitized by Google

dungen (Campher–Carvenon) manches Analogon. Wir sind aber von dieser Auffassung wieder abgekommen, seitdem es uns gelungen ist, durch Auswahl geeigneter Katalysatoren die direkte Hydrierung des Ergosterinacetats zu einem total hydrierten Sterinacetat zu erreichen.

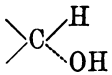
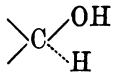
Hierzu gab uns eine zufällige, in unserer I. Mitteilung[1]) schon erwähnte Beobachtung einen Fingerzeig, als es gelang in einem Versuch mit Palladium und Wasserstoff ein Ergostylacetat vom Schmelzp. 144° zu erhalten, ohne daß wir damals den Versuch reproduzieren konnten. Wir fanden nunmehr in dem Adamschen Platinoxyd den geeigneten Katalysator, mit dem es gelingt, Ergosterinacetat regelmäßig in das ebenerwähnte, total hydrierte Sterinacetat zu verwandeln. Aber auch mit diesem Katalysator gelingt keine quantitative Überführung, weshalb auch die aufgenommene Wasserstoffmenge bei unseren vielen Versuchen stets zwischen 2 und 3 Mol. Wasserstoff lag. Im günstigsten Falle erhält man eine Mischung von 40 Proc. Ergostylacetat (roh Schmelzpunkt 144°) und 60 Proc. Tetrahydroacetat neben geringer Menge unveränderten Ergosterinacetats.

Durch den Schmelzp. 144—145°, der durch wiederholte Krystallisation kaum höher zu bringen ist und dem Ausbleiben einer Depression mit unserem früheren, bei derselben Temperatur schmelzenden γ-Acetat, waren wir längere Zeit der Auffassung, unser früheres Acetat in Händen zu haben, bis uns ein Polarisationsversuch das Vorliegen eines ganz anderen Sterins anzeigte. Über die Herausarbeitung des neuen hydrierten Sterins, das mit seinem Schmelzp. 150° und $[\alpha]_D$ um 0° (sehr schwach negativ) seinem Acetat Schmelzp. 166°, $[\alpha]_D - 7{,}5$, sich als vollkommen verschieden erweist von unserm früheren γ-Ergostanol, wird im experimentellen Teil näher berichtet. Wir bezeichnen dieses neue Sterin nunmehr als α-Ergostanol, da es unserer Meinung nach das räumlich unveränderte Gerüst des Ergosterins enthält; das frühere γ-Ergostanol wird von nun ab

[1]) a. a. O. S. 46.

Digitized by Google

als *allo*-α-Ergostanol bezeichnet, wozu die folgenden Ausführungen eine weitere Begründung liefern.

Wir haben Versuche unternommen, die Art der räumlichen Verschiedenheit der beiden Sterine zu ermitteln. Mit Sicherheit konnten wir feststellen, daß die Raumisomerie nicht auf einer verschiedenen Anordnung der OH-Gruppe im Sinne von  und  beruhen kann, denn auch die zugehörigen Ketone, die wir rein dargestellt haben, sind in ihren physikalischen Eigenschaften: Ergostanon, Schmelzp. 174°, $[\alpha]_D + 11{,}8$, *allo*-Ergostanon, Schmelzpunkt 164°, $[\alpha]_D = +34{,}9$, vollkommen verschieden. Ebenso verschieden sind die Derivate der beiden Ketone: Oxim, Ketazin usw. Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß die räumliche Verschiedenheit in einem Asymmetriezentrum des Gerüstes zu suchen ist, weshalb uns die Bezeichnung *allo*-Ergostanol für das durch Salzsäurewirkung isomerisierte Sterin berechtigt erscheint. Nähere gegenseitige Beziehungen der beiden Sterine konnten wir bis jetzt nicht finden.

Die räumliche Verschiedenheit des Kerngerüstes der beiden Sterine ergibt sich auch aus der Tatsache, daß nach Entfernung der OH-Gruppe auf dem Wege über die schön krystallisierten Chloride (α-Chlorergostan, Schmelzp. 120 bis 121°; *allo*-α-Chlorergostan, Schmelzp. 119—120°) verschiedene Kohlenwasserstoffe (Ergostan, Schmelzp. 100—101° und *allo*-Ergostan, Schmelzp. 84—85°) erhalten werden. Der Schmelzpunkt von 84—85° für den einen Kohlenwasserstoff legte die Vermutung nahe, daß dieser identisch sei mit dem von Windaus[1]) aus dem wichtigsten Sterin der höheren Pflanzen, dem Sitosterin, dargestellten Grundkohlenwasserstoff, dem Sitostan (Schmelzp. 84—85°). Die Mischung mit unserem Ergostan ergab keinerlei Depression. Wir waren daher eine Zeitlang geneigt beide Kohlenwasserstoffe für identisch zu halten.[2]) Die weitere Bearbeitung hat

[1]) H. **101**, 223 (1918).

[2]) Vortrag des einen von uns auf der Tagung Südwestdeutscher Chemiedozenten, München (April 1927).

Digitized by Google

jedoch gezeigt, daß Identitätsbeweise in der Ergosterinreihe auf Grund von Mischschmelzpunkten sehr mit Vorsicht zu verwenden sind; bisweilen bleibt die Depression des Schmelzpunktes bei sicher verschiedenen Körpern aus, so z. B. ergibt das *allo-α*-Ergostylacetat, Schmelzp. 144—145°, mit dem *γ*-Sitostylacetat, Schmelzp. 144—145°, keine Spur einer Depression, trotzdem sich die beiden Acetate auf Grund ihrer verschiedenen Drehung ($[\alpha]_D = +5{,}95°$, $[\alpha]_D = +12{,}4°$) als total verschieden erweisen. So sind wir denn der Meinung, daß auch unser Ergostan vom Schmelzp. 84—85° und $[\alpha]_D = +17°$ verschieden ist vom Sitostan, Schmelzp. 84 bis 85°, $[\alpha]_D = +28{,}5°$, trotz des Ausbleibens einer Depression. Die verschiedenen auf diesem Gebiete offenen Fragen müssen aber durch Einsatz einer größeren Materialmenge noch geklärt werden.

Unsere weiteren Bemühungen gehen dahin, zunächst auf oxydativem Wege tiefer in das Molekül des Sterins einzudringen, wozu die in dieser Arbeit beschriebenen Ketone das geeignete Ausgangsmaterial bilden. Schon jetzt läßt sich aber sagen, daß das total hydrierte Ergosterin gegen Oxydation, wenigstens mit Chromsäure–Eisessig, recht widerstandsfähig ist und daß es ganz energischer Bedingungen bedarf, um über die Ketonstufe hinaus saure Ringspaltprodukte zu erhalten.

Das Ergosterin gilt als das typische Sterin der niederen Pflanzen und wir haben, um einen weiteren Beitrag für die allgemeine Verbreitung dieses Sterins in Pilzfetten zu liefern, dasselbe noch aus dem Fett einer Mucorart[1]) gewonnen. Das so dargestellte Sterin ist in seinem chemischen und physiologischen Verhalten identisch mit dem aus Hefefett dargestellten. Eigentümlich ist, daß das Ergosterin in seinem natürlichen Vorkommen oft begleitet ist von recht interessanten stickstoffhaltigen Körpern, deren Konstitution den Gegenstand einer demnächst erscheinenden

[1]) Wir verdanken dieses Pilzfett dem Entgegenkommen des Herrn Prof. Bleyer (Weihenstephan), wofür wir ihm auch hier vielmals danken.

Digitized by Google

Arbeit bilden soll. Die neue Bezeichnung der Sterine und die genetischen Zusammenhänge sind in folgender Tabelle zur besseren Übersicht nochmals zusammengestellt:

Neue Bezeichnung	Alte Bezeichnung	Schmelzp.	$[\alpha_D]$	Darstellung
α-Ergostenol	(α-Ergostanol)	130—131°	+ 17,86°	Ergosterin + PtH_2
β-Ergostenol	(β-Ergostanol)	114—118°	+ 15,89°	α-Ergostenol in $CHCl_3$ + HCl
α-Ergostanol	[In dieser Arbeit neu beschrieben]	150—151°	um 0°	Aus Ergosterin mit $PtO_2 + H_2$
allo-α-Ergostanol	(γ-Ergostanol)	145°	+ 15,94°	Aus β-Ergostenol mit $Pt + H_2$

Die Justus von Liebig-Gesellschaft hat durch Zuweisung eines Stipendiums es dem einen von uns ermöglicht, sich an der Weiterführung dieser Arbeit zu beteiligen. Wir möchten dafür auch hier unseren ehrerbietigsten Dank zum Ausdruck bringen.

Versuche.

Gewinnung des Ergosterins aus Hefefett.

300 g Hefefett werden in einer 5-Literflasche mit einer alkoholischen Ätzkalilösung (600 g KOH in 600 ccm H_2O, Zugabe von 2400 ccm Alkohol) 4—5 Stunden auf der Maschine geschüttelt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und einige Zeit stehen gelassen. Es hat sich dann eine größerer Menge gelbbrauner Flocken ausgeschieden.

Die so erhaltene Seifenlösung wird in einem großen Scheidetrichter portionsweise ausgeäthert, bis die Ätherschicht nur mehr hellgelb gefärbt ist (etwa 3 mal ausäthern). Ist die gesamte Seifenlösung auf diese Weise erschöpfend mit Äther extrahiert, so wird die erhaltene dunkelbraune, stark alkoholhaltende Ätherlösung mit Wasser 2 mal gewaschen. Man erhält so etwa 1,5—2 Liter goldgelbe Ätherlösung, die 2—3 Stunden über Natriumsulfat ge-

Digitized by Google

trocknet wird. In einem 1-Literkolben wird die getrocknete Ätherlösung so weit eingeengt, daß sich eben eine leichte Trübung durch Öltröpfchen zeigt und am oberen Rand kleine Kryställchen ausgeschieden werden. Die richtige Unterbrechung der Destillation ist wesentlich für die Darstellung eines reinen Präparates. Nach dem Stehen über Nacht wird die abgeschiedene Krystallmasse abgesaugt und mit Alkoholäther 1:1 möglichst hell gewaschen. Das so erhaltene Rohergosterin, aus Alkohol einmal umkrystallisiert, zeigt einen Schmelzp. 154—156°. Durch Acetylieren des umkrystallisierten Produktes erhält man das Ergosterylacetat vom Schmelzp. 170—172°, das durch Verseifen mit 3-proc. alkoholischer KOH das reine Ergosterin vom Schmelzp. 160° liefert.

Katalytische Hydrierung des Ergosterinacetats.

a) Mit Platinmohr. 2 g nach Willstätter dargestellter Platinmohr wurde in einer Schüttelente mit etwa 5—10 ccm reinem Äther (Kahlbaum) befeuchtet und mit Wasserstoff konstant geschüttelt. Dann wurden 5 g reines Ergosterinacetat, gelöst in 200 ccm Äther, zugegeben. Beim Schütteln wird die 2 Mol. entsprechende Menge Wasserstoff in 2 Stufen aufgenommen. 300 ccm (berechnet für eine Doppelbindung 265 ccm) in 15—30 Minuten, weitere 250 ccm in 2—3 Stunden. Nachstehende Tabelle enthält die aufgenommenen Wasserstoffmengen für 0° und 760 mm:

Ergosterinacetat	Platinmohr	H_2-Aufnahme	Berechnet	
			2 Doppelbindg.	3 Doppelbindg.
g	g	ccm	ccm	ccm
5	2	532	527	790,5
5	2	518	527	790,5
4	1	405	421,4	632,4
4	1	417	421,4	632,4
2	1	220	210,8	316,2
2	1	208	210,8	316,2

Das entstandene Produkt α-Tetrahydroergosterinacetat (früher α-Ergostanolacetat) wird nicht mehr weiter hydriert, auch wenn man das Platin nach Willstätter öfters regeneriert, d. h. mit Luft schüttelt.

Digitized by Google

Die neuerdings beobachteten Wasserstoffaufnahmen sind durch den vom Platin bei der Regeneration oberflächlich adsorbierten Sauerstoff bedingt und können sich bei öfterer Wiederholung und kleinen Ansätzen zu der einer weiteren Doppelbindung entsprechenden Wasserstoffmenge summieren. Auch durch Adamsches Platinoxyd und H_2 wird das Acetat des α-Ergostenols nicht weiter hydriert.

Isolierung desselben nach Abfiltrieren des Platins durch Abdestillieren des Äthers: Schmelzpunkt (wie früher) roh 105—107°, rein 109—110°. Durch Verseifung mit 3-proc. alkoholischer Kalilauge: α-Ergostenol, Nadeln, Schmelzp. 129—130°.

4,540 mg Subst.: 13,975 mg CO_2, 4,955 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O$	Ber.	C 83,94	H 11,91
$C_{27}H_{48}O$	„	„ 83,5	„ 12.37
	Gef.	„ 83,97	„ 12,19.

Die Salkowski'sche Reaktion zeigt sich beim α-Ergostenol nach 2—3 Minuten in einer deutlichen Dunkelbraunfärbung.

b) Mit Platinoxyd. Darstellung von Ergostanolacetat.

Es wurde entweder zur Bestimmung der vom Platinoxyd aufgenommenen Wasserstoffmenge der nach Adam dargestellte Katalysator mit H_2 in der Ente zuerst allein, unter Äther geschüttelt und dann mit Ergosterinacetat oder in späteren Versuchen direkt der frische Katalysator mit Ergosterinacetat in Ätherlösung unter Wasserstoff geschüttelt. Nach diesem letzteren Verfahren wurde manchmal eine etwas bessere Ausbeute erreicht.

Nachfolgende Tabelle zeigt einige typische Hydrierungen mit H_2-gesättigtem Platin aus Platinoxyd:

Ergosteryl-acetat	Platinoxyd	H_2 (red.)	Berechnet	
			2 Doppelbindg.	3 Doppelbindg.
g	g	ccm	ccm	ccm
5	2	694	527	790
5	2	665	527	790
2	1	275	211	316

Die H_2-Aufnahme liegt also näher an 3 als an 2 Molen. Typisch für diese Art der Hydrierung ist das geringe, stets gleichbleibende Tempo der Wasserstoffaufnahme. Sie ist in etwa 8 Stunden beendet. Der Katalysator kann 5—10mal für die Darstellung von α-Ergostylacetat verwendet werden; er erlahmt aber schließlich und liefert unter Aufnahme von $2H_2$ nur mehr das Acetat des α-Ergostenols.

Nach Abfiltrieren des Platins wird der Äther bis auf $^1/_4$ der ursprünglichen Menge abdestilliert und das doppelte

Digitized by Google

Volumen Alkohol zugegeben. Die Lösung erstarrt zu einem dicken Brei, der am Wasserbad eventuell unter Zusatz von etwas Äther wieder in Lösung gebracht wird. Nach etwa 2 Stunden Stehen haben sich schöne Garben oder perlmutterglänzende Plättchen (je nach der Ätherkonzentration) ausgeschieden. Nach dem Absaugen schmilzt diese Fraktion bei etwa 130—133°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 144—145°. Weitere Krystallisationen des Acetates erhöhen den Schmelzpunkt kaum. Besser zu reinigen ist das durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge zu gewinnende freie Sterin. Durch mindestens 4malige Krystallisation aus Methylalkohol–Äther erhält man das α-Ergostanol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 150—151°, $[\alpha]_D$ = um 0° (sehr schwach negativ). Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum vorgetrocknet:

3,987 mg Subst.: 12,205 mg CO_2, 4,405 mg H_2O.

$C_{27}H_{48}O$	Ber.	C 83,5	H 12,37
$C_{27}H_{46}O$	„	„ 83,94	„ 11,91
	Gef.	„ 83,55	„ 12,38.

Das durch Acetylierung des gereinigten Sterins erhaltene Acetat schmilzt aus Methylalkohol–Äther umkrystallisiert bei 165—166°; $[\alpha]_D = -7{,}5$ ($\alpha = -0{,}36°$, 0,4790 g in 10 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr).

Führt man die Reaktion von Salkowski mit reinem α-Ergostanol aus, so tritt auch nach 15—20 Minuten nicht die mindeste Färbung und erst nach langem Stehen schwache Gelbfärbung auf.

Die Hydrierung des Ergosterinacetats zum α-Ergostanolacetat kann nicht über die Stufe des α-Ergostenols verlaufen, da dieses auch durch Platinoxyd und Wasserstoff nicht weiter hydriert wird.

allo-Chlorergostan aus allo-α-Ergostanol (früher γ-Ergostanol).

5 g getrocknetes *allo*-α-Ergostanol werden mit 2,8 g Phosphorpentachlorid gut verrieben, bis die Masse etwas teigig geworden ist, und die Salzsäureentwicklung nachläßt; dann knetet man noch etwa $^1/_2$ Stunde mit warmem Wasser gut durch, bis sie bröckelig wird. Ihre Ätherlösung wird nach mehrmaligem Waschen mit Wasser durch Natriumsulfat getrocknet.

Digitized by Google

Zur Erzielung einer guten Krystallisation muß sie 1—2 Stunden mit guter Tierkohle am Rückflußkühler gekocht werden. Nach dem Einengen scheidet sich auf Zusatz von Alkohol das reine Chlorid in Nadelbüscheln ab.

Aus Methylalkohol–Äther oder Benzol umkrystallisiert, zeigt es einen Schmelzpunkt von 119—120°; $[\alpha]_D = +13{,}3°$ ($\alpha = +0{,}27°$; 0,0407 g in 2 ccm $CHCl_3$; 1 dm-Rohr). Zur Analyse wurde bei 105° im Vakuum konstant getrocknet.

3,720 mg Subst.: 10,875 mg CO_2, 3,778 mg H_2O.

$C_{27}H_{47}Cl$	Ber.	C 79,80	H 11,57
	Gef.	„ 79,94	„ 11,37.

Schmelzpunktvergleich mit Chlorsitostan. *allo*-α-Chlorergostan 118,5—120°, Chlorsitostan 114—116°. Mischung: 114—115°.

Nach derselben Vorschrift erhält man aus dem oben beschriebenen α-Ergostanol vom Schmelzp. 150—151° das α-Chlorergostan, kurze, breite Nadeln, Schmelzp. 120—121°.

$[\alpha]_D = +22{,}8°$ ($\alpha = +0{,}46°$; 0,0403 g in 2 ccm $CHCl_3$; 1 dm-Rohr). Zur Analyse wurde bei 105° im Vakuum konstant getrocknet.

1. 4,558 mg Subst.: 13,420 mg CO_2, 4,555 mg H_2O. — 2. 7,674 mg Subst.: 2,664 mg AgCl.

$C_{27}H_{47}Cl$	Ber.	C 79,80	H 11,57	Cl 8,6
	Gef.	„ 80,30	„ 11,18	„ 8,6.

Reduktion der beiden Chloride mit Natrium und Amylalkohol.

a) 1 g trockenes *allo*-α-Chlorergostan wird in 20 ccm Amylalkohol bei etwa 120° gelöst; durch einen Rückflußkühler werden 2—3 g metallisches Natrium eingetragen und dabei die Temperatur innerhalb 2 Stunden bis 200° gesteigert. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich etwas festes Amylat aus. Nach dem Abkühlen auf etwa 70° wird mit heißem Wasser zersetzt, die amylalkoholische Schicht im Scheidetrichter abgetrennt und der Amylalkohol durch Wasserdampf abgeblasen. Der sich ölig ausscheidende Kohlenwasserstoff wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand wird in etwa 2 ccm Chloroform gelöst und zur Entfernung ungesättigter Bestandteile mit einer Mischung von 2 ccm Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt (Windaus).

Nach $^1/_4$ Stunde gibt man vorsichtig Wasser zu, wobei sich der Kohlenwasserstoff in der Regel rein ausscheidet. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol–Äther perlmutterglänzende Blättchen, Schmelzp. 84—85°.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde bei 150° im Vakuum getrocknet.
3,395 mg Subst.: 10,931 mg CO_2, 3,840 mg H_2O.

$C_{27}H_{48}$	Ber.	C 87,09	H 12,9
	Gef.	„ 87,13	„ 12,66.

$[\alpha]_D = +17{,}0°$ (0,0587 g in 1 ccm Chloroform, $\alpha = +1{,}0°$, $L = 1$).

b) Wird das Chlorid vom Schmelzp. 120—121° nach der gleichen Methode mit Natriummetall reduziert, so wird ein Kohlenwasserstoff von 101—102° Schmelzp. erhalten.

3,495 mg Subst.: 11,170 mg CO_2, 3,880 mg H_2O.

$C_{27}H_{48}$	Ber.	C 87,13	H 12,90
	Gef.	„ 87,16	„ 12,43.

Schmelzpunktvergleich des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 83—84° und $[\alpha]_D = +17°$ mit Sitostan, Schmelzp. 82—85°, $[\alpha]_D = +28{,}5°$. Der Mischschmelzpunkt beider Körper lag bei 83—84,5°, ergab also keine Depression.

Der Schmelzpunktvergleich von *allo*-α-Ergostanolacetat und γ-Sitostanolacetat[1]) hatte folgendes Ergebnis (vgl. theoretischer Teil, S. 217): *allo*-α-Ergostanolacetat: Schmelzp. 143–145°; γ-Sitostanolacetat: Schmelzpunkt 143—144°. Mischung 142° sintern, 145—146° schmelzen.

Ergostanon aus α-Ergostanol.

3 g α-Ergostanol (vgl. S. 220) werden bei 70° in 130 ccm Eisessig gelöst und bei dieser Temperatur unter Turbinieren 2 g Chromsäure, in einer Mischung von 1 ccm Wasser und 14 ccm Eisessig gelöst, innerhalb 2 Stunden zutropfen lassen. Dann bleibt die Reaktionsflüssigkeit noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbad stehen. Nach dem Abkühlen wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die gefällte organische Substanz in Äther aufgenommen. Die mit Wasser ausgewaschene Ätherlösung wird 3—4mal mit Kalilauge steigender Konzentration (1—5 Proc.) durchgeschüttelt. Bei Ansäuern der vereinigten Waschlaugen ist kaum eine Trübung zu bemerken.

Die neutrale Ätherlösung wird getrocknet und auf

[1]) Neuerdings hat R. J. Anderson, C. 1927, I, 615, 616, 617, das früher für einheitlich gehaltene Sitosterin durch mühsame Fraktionierung in eine Reihe von Isomeren zerlegt, darunter auch γ-Sitosterin, dessen Acetat unter Aufnahme von H_2 in γ-Sitostanolacetat übergeführt werden kann. Wir danken Herrn Prof. Windaus, Göttingen, für die Übersendung einer Probe reinem Sitostanolacetats.

Digitized by Google

10—20 ccm eingedampft. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich nach einiger Zeit das Keton in Nadeln ab. Es wird nach dem Absaugen aus Alkohol und etwas Äther umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmelzp. 174—175°. Ausbeute: 30—40 Proc. d. Th.

Zur Analyse bei 110° im Vakuum konstant getrocknet.

4,562 mg Subst.: 14,040 mg CO_2, 4,915 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O$	Ber.	C 83,94	H 11,9
	Gef.	„ 83,93	„ 12,05.

Drehung: 0,440 g Substanz in 10 ccm Chloroform $\alpha = +0{,}52°$, $L = 1$; daraus $[\alpha]_D = +11{,}8°$.

Aus der alkoholischen Lösung des Ketons wird in der Hitze des Wasserbades mit essigsaurem Hydrazin das *Ketazin* (Schmelzp. 265° u. Zers.) als weißer krystalliner Niederschlag gefällt; analog erhält man mit essigsaurem Hydroxylamin das *Oxim* (Schmelzp. 225° u. Zers.).

Zur Analyse wurde das *Oxim* bei 110° konstant getrocknet.

6,921 mg Subst.: 0,227 ccm N_2 (20°, 717 mm).

$C_{27}H_{46}NOH$ Ber. N 3,49 Gef. N 3,60.

Ketazin. 6,942 mg Subst.: 0,221 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{54}H_{92}N_2$ Ber. N 3,65 Gef. N 3,5.

Das Phenylhydrazon krystallisiert nach Zugabe von essigsaurem Phenylhydrazin beim Einengen einer alkoholischen Ketonlösung in Garben aus: Schmelzp. 153—154°.

Nach dem beschriebenen Verfahren wird aus dem *allo-α*-Ergostanol das zugehörige Keton, das *allo-α-Ergostanon* erhalten. Seine Reindarstellung ist schwieriger als die des eben beschriebenen Ergostanons. Am besten wird es aus Methylalkohol–Äther oder Chloroform in haarfeinen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 164° erhalten. Ausbeute: 0—40 Proc. d. Th.

4,295 mg Subst.: 13,110 mg CO_2, 4,610 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O$	Ber.	C 83,9	H 11,9
	Gef.	„ 83,3	„ 12,0.

Drehung: 0,2028 g in 10 ccm Chloroform $\alpha = +0{,}71°$, $L = 1$; daraus $[\alpha]_D = +34{,}9°$.

Oxim: Schmelzp. 216°.

Ketazin: Schmelzp. 155° u. Zers.

3,801 mg Subst.: 0,141 ccm N (22° 723 mm).

$C_{54}H_{92}N_2$ Ber. N 3,65 Gef. N 4,08.

(Geschlossen den 25. Januar 1928.)

Digitized by Google

Über die photochemische Oxydation des Ergosterins;

von *A. Windaus* und *J. Brunken.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Allgem. Chem. Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 7. Januar 1928.)

In früheren Untersuchungen[1]) ist festgestellt worden, daß Ergosterin bei der Bestrahlung mit *ultraviolettem* Licht in einen antirachitisch sehr wirksamen Stoff übergeht. *Sichtbares* Licht ist dagegen ohne Einwirkung auf Ergosterin. Wir haben nun geprüft, ob es gelingt, durch Zusatz von *Sensibilisatoren* das Ergosterin für sichtbares Licht zu aktivieren. Dies ist tatsächlich der Fall, und zwar sind die Umwandlungsprodukte verschieden, je nachdem ob die Luft bei der Bestrahlung fern gehalten wird oder nicht. Bei Anwesenheit von Sauerstoff findet eine *Photooxydation* statt; hierbei erweisen sich *fluorescierende* Farbstoffe wie *Eosin, Erythrosin, Methylenblau, Chlorophyll* und *Hämatoporphyrin* als wirksam, während *Acridon* sehr wenig wirksam und *Fuchsin* ohne Wirkung ist. Ein Zusatz von *Kaliumcyanid* verhindert die Photooxydation nicht, im *Dunkeln* unterbleibt dagegen jede Reaktion.

Bei der Photooxydation lagert sich 1 Mol. Sauerstoff an Ergosterin an, und es entsteht ein ziemlich beständiges *Peroxyd* $C_{27}H_{42}O_3$ vom Schmelzp. 178°. Bei Verwendung von *Ergosteryl-acetat* erhält man nach der gleichen Reaktion das Peroxyd des Ergosteryl-acetats, das bei der Verseifung das Ergosterin-peroxyd liefert.

Das *Ergosterin-peroxyd* krystallisiert sehr schön und gibt ein krystallisiertes *Acetylderivat,* das mit dem Photooxydationsprodukt des Ergosteryl-acetats identisch ist.

[1]) A. Windaus u. A. Hess, Nachr. Ges. d. Wissenschaften Göttingen. Mathem.-Phys. Klasse 1926, S. 175. — O. Rosenheim u. T. A. Webster, Lancet, i. 306 (1927, 1); Biochem. Journ. 21, 397 (1927). — György, Klin. Wochenschr., VI. Jahrg. 1927, Nr. 13.

Digitized by Google

Aus Kaliumjodid scheidet es schon in der Kälte Jod aus, mit Digitonin liefert das Ergosterin-peroxyd eine in heißem Alkohol lösliche *Additionsverbindung.* Es ist nicht unzersetzt destillierbar. Während es von alkoholischer Salzsäure schnell verändert wird, erweist es sich als widerstandsfähig gegenüber alkoholischer Kalilauge. Bei der *Reduktion* mit Natrium und Alkohol spaltet es überraschenderweise den Peroxydsauerstoff ab; das hierbei zunächst gebildete Ergosterin nimmt langsam 1 Mol. Wasserstoff auf und geht in *Dihydro-ergosterin* über. Letzteres kann demgemäß auch bei der Behandlung des *Ergosterins* mit Natrium und Alkohol erhalten werden. Bei der *katalytischen Hydrierung* des Dihydro-ergosteryl-acetats und des Ergosteryl-acetats mit Platin und Eisessig bei 70° entsteht sofort das γ-Ergostylacetat von F. Reindel.[1])

Über zahlreiche andere Umwandlungsprodukte des Ergosterin-peroxyds werden wir später berichten.

Die glatte photochemische Bildung des Ergosterin-peroxyds aus Ergosterin und Sauerstoff besitzt darum einiges Interesse, weil es nur selten gelungen ist, die bei der Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Luft primär entstehenden Moloxyde in krystallisiertem Zustande zu isolieren.[2]) Auch bei den von Gaffron[3]) untersuchten Photooxydationen sind die Peroxyde nur durch Reaktionen nachgewiesen, nicht aber in Substanz gefaßt worden.

Unter den Sterinen wird nur das Ergosterin leicht photochemisch verändert, während *Cholesterin*, *Sitosterin*, *Stigmasterin* und *Dihydro-ergosterin* unter *denselben Bedingungen* unverändert bleiben. Bemerkenswert erscheint das Ergosterin-peroxyd auch dadurch, daß es mit Arsenchlorid und Antimonchlorid ähnliche *Farbenreaktionen* zeigt wie sie für Vitamin A als charakteristisch gelten.[4])

Indessen besitzt das Ergosterin-peroxyd weder bestrahlt

[1]) A. 452, 45 (1927).

[2]) Kohler, Am. 36, 177 (1906). — C. Moureu u. C. Dufraisse, Ph. Ch. 130, 472 (1927).

[3]) B. 60, 2229 (1927).

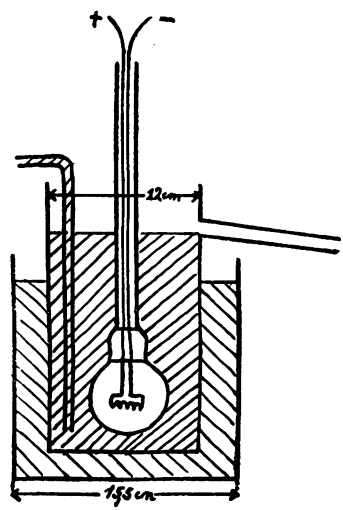
[4]) Rosenheim u. Webster, Lancet 1926, 806.

Digitized by Google

noch unbestrahlt eine antixerophtalmische oder eine antirachitische Wirkung. Sehr bemerkenswert erscheint uns die Tatsache, daß das aus dem *nicht aktivierbaren Peroxyd zurückgewonnene Ergosterin wiederum aktivierbar ist.* Das deutet darauf hin, daß das Ergosterin selbst und nicht eine Verunreinigung desselben das antirachitische Provitamin darstellt. Das *Dihydro-ergosterin* ist unbestrahlt und bestrahlt physiologisch unwirksam.

Darstellung des Ergosterin-peroxyds.

Zur Photooxydation haben wir die folgende Apparatur verwendet: Eine Osram-Nitralampe von 200 Watt befand sich in einem mit Wasser gefüllten und mit Zufluß und Abfluß versehenen Becherglase; dieses war umgeben von einem zweiten, etwas weiteren Becherglase, das die zu bestrahlende Lösung enthielt (Fig.). Um eine möglichst gute Ausnutzung der Lichtenergie zu erzielen, wurde der Apparat in einen mit Spiegelglasscheiben ausgekleideten Kasten gesetzt.



Eine auf 60° erwärmte Lösung von 4 g Ergosterin in 1200 ccm 95-proc. Alkohol wurde mit 6 mg Eosin versetzt und in den Apparat gefüllt; während der Belichtung wurde ein langsamer Strom von Sauerstoff durch die Reaktionsflüssigkeit geleitet. Nach etwa 3 Stunden war die Oxydation beendet, was daran erkannt wurde, daß eine Probe der Lösung nicht mehr mit einer alkoholischen Digitoninlösung reagierte. Nunmehr wurde die Lösung im Vakuum auf ein kleines Volum eingedampft, die sich abscheidenden Krystalle wurden abfiltriert und wiederholt aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 178° konstant blieb. Ausbeute 70%.

Digitized by Google

An sonnigen Tagen sind wir auch so verfahren, daß wir große flache Glasschalen, in die wir eine 2—3 cm hohe Schicht einer alkoholischen Ergosterinlösung und etwas Eosin gefüllt hatten, lose bedeckt auf das Dach des Instituts gestellt haben. Unter diesen Bedingungen wird das Ergosterin ebenfalls in wenigen Stunden oxydiert.

Die *Sauerstoffabsorption* bei der Photooxydation des Ergosterins wurde volumetrisch mittels kleiner Schüttelgefäße bestimmt; die Belichtung erfolgte hier mit einer 1000 Wattlampe; als Sensibilisator wurde Eosin verwendet. Der Verlauf der Reaktionskurve zeigte, daß die Sauerstoffabsorption nach Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff für 1 Mol. Ergosterin nahezu zum Stillstand kam.

Eigenschaften. Das Ergosterin-peroxyd ist sehr schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht löslich in Äther, Aceton und Alkohol. Aus wenig Aceton oder Äther krystallisiert es in sehr großen Prismen. Gegen Säuren ist es äußerst unbeständig. Beim Erhitzen einer Eisessiglösung des Peroxyds erfolgt nach kurzer Zeit Braunfärbung. Eine Chloroformlösung färbt sich auf Zusatz von Arsentrichlorid erst grünblau, dann tiefblau und schließlich violett. Mit Antimonchlorid erhält man eine braun-violette, mit Zinntetrachlorid eine weinrote Lösung. Schüttelt man eine Chloroformlösung des Peroxyds mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Säure tiefrot.

4,948, 4,852 mg Subst.: 14,240, 13,960 mg CO_2, 4,70, 4,56 mg H_2O

$C_{27}H_{42}O_3$	Ber.	C 78,20	H 10,22
	Gef.	„ 78,50, 78,49	„ 10,63, 10,57.

Molekulargewichtsbestimmung. 0,1986 g Subst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 11,987 g Naphtalin um 0,28°. — 13,4 mg Subst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 142,2 mg Campher um 9,0°.

Molgew. $C_{27}H_{42}O_3$ Ber. 414 Gef. 411, 419.

Drehung: 0,2805 g Subst. mit Chloroform zu 10 ccm gelöst gaben $\alpha_D = -1{,}00°$; $l = 1$ dm, $t = 19°$. $[\alpha]_D^{19} = -35{,}7°$. 0,3243 g Subst. mit Chloroform zu 10 ccm gelöst, gaben $\alpha_D = -1{,}15°$; $l = 1$ dm, $t = 18°$ $[\alpha]_D^{18} = -35{,}5°$.

Wie die *Bestimmung der Hydroxylgruppen* nach Zerewitinoff ergibt, enthält das Ergosterin-peroxyd noch *eine* Hydroxylgruppe.

Digitized by Google

0,1119 g Subst. entwickelten 7,2 ccm Methan (754 mm, 20°).

$C_{27}H_{42}O_3$: 1 OH Ber. 4,10 Gef. 4,54.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs. 0,1363 g Subst. wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit überschüssigem Kaliumjodid versetzt; unter gleichen Bedingungen wurde eine Blindprobe angesetzt. Die nach 24stündigem Stehen vorgenommene Titration ergab gegenüber der Blindprobe einen Mehrverbrauch von 5,4 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung. Der für den aktiven Sauerstoff gefundene Wert ist zu niedrig, und zwar aus dem Grunde, weil die Lösung noch unzersetztes Peroxyd enthielt.

Thermisches Verhalten des Peroxyds: Bei der Destillation im Hochvakuum gibt das Peroxyd ein krystallisiertes Destillat, das noch nicht genau untersucht worden ist. Bis zu Temperaturen von 180—185° ist das Peroxyd dagegen ziemlich beständig.

0,5 g Subst. wurden 30 Minuten auf 180° erhitzt; hierbei erfolgte eine leichte Gelbfärbung, aber beim Abkühlen erstarrte die Schmelze krystallin und das Drehungsvermögen hatte sich kaum geändert: $[\alpha]_D^{21} = -34{,}3°$. (0,0437 g Subst. wurden mit Chloroform auf 2 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}75°$, $l = 1$ dm, $t = 21°$). Nach zweimaligem Umkrystallisieren der Schmelze aus Aceton wurde reines Ergosterin-peroxyd vom Schmelzp. 178° in einer Ausbeute von 75 Proc. zurückgewonnen.

Ergosterinperoxyd-digitonid.

Eine Lösung von Ergosterin-peroxyd in Alkohol wurde in der Hitze mit einer 1-proc. alkoholischen Digitoninlösung versetzt. Die über Nacht entstandenen weißen, amorphen Flocken wurden abfiltriert und aus Alkohol umgelöst. Das Digitonid ist in Pyridin und heißem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Wasser.

$[\alpha]_D^{15} = -38°$ (0,1221 g Subst. mit Pyridin zu 10 ccm gelöst. $\alpha_D = -0{,}47°$, $l = 1$ dm, $t = 15°$).

Acetylderivat des Ergosterin-peroxyds.

Eine geringe Menge Peroxyd wurde 10 Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten schieden sich aus der stark braun gefärbten Lösung Krystalle ab, die nach häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton bei 202° schmolzen. Aus Aceton wurde das Acetylderivat in schönen, langgestreckten Blättchen erhalten.

Digitized by Google

5,223 mg Subst.: 14,610 mg CO_2, 4,70 mg H_2O.

$C_{39}H_{44}O_4$	Ber. C 76,22	H 9,72
	Gef. „ 76,31	„ 10,07.

Photooxydation des Ergosteryl-acetats.

5 g Ergosteryl-acetat wurden in 1500 ccm Alkohol gelöst und mit 5 mg Eosin versetzt. Die mit Luft gesättigte Lösung wurde in einer flachen Schale dem Sonnenlicht ausgesetzt, und zwar die gleiche Zeitdauer, welche unter denselben Bedingungen zur Photooxydation von Ergosterin erforderlich ist. Falls sich im Laufe der Bestrahlung Blättchen von unverändertem Ergosteryl-acetat ausschieden, wurden diese durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Der größte Teil des Alkohols wurde im Vakuum abdestilliert und das in Nadeln auskrystallisierte *Ergosteryl-acetat-peroxyd* durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester gereinigt, bis der Schmelzpunkt konstant bei 202° lag. Der Stoff erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Acetat, das durch Acetylieren des Ergosterin-peroxyds gewonnen war. Die Ausbeute betrug 40 Proc. Das Acetat ist leicht löslich in Chloroform und Äther, ziemlich leicht in Aceton, schwer in Alkohol. Mit Arsentrichlorid und Schwefelsäure gibt es die gleichen Farbreaktionen wie das Ergosterin-peroxyd.

0,3986 g Subst. mit Chloroform zu 10 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}69°$, $l = 1$ dm, $t = 15°$.

0,3577 g Subst. mit Chloroform zu 10 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}64°$, $l = 1$ dm, $t = 15°$.

$[\alpha]_D^{15} = -17{,}3°, -17{,}9°$.

Verseifung des Ergosterin-peroxyd-acetats.

1 g Ergosterin-peroxyd-acetat wurde mit 35 ccm 5-proc. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden gekocht. Die Lösung wurde mit Wasser angespritzt; die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle wurden aus Aceton umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt des Verseifungsproduktes lag bei 178°, und das spezifische Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D^{20} = -36{,}4°$.

(0,3677 g Subst. mit Chloroform zu 10 ccm gelöst, $\alpha_D = -1{,}34°$, $l = 1$ dm, $t = 20°$).

Digitized by Google

Reduktion des Ergosterin-peroxyds mit Natrium und Alkohol: Dihydro-ergosterin.

1,8 g Ergosterin-peroxyd wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 15 g Natrium reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant bei 161—163° und wurde durch Mischen der Substanz mit Ergosterin nicht erniedrigt. Eine Lösung des Reduktionsproduktes in Chloroform färbte sich auf Zusatz von Antimontrichlorid erst rot, dann blau; mit Trichloressigsäure entstand nach einiger Zeit eine Grünfärbung; beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure färbte sich letztere erst gelb, dann rotbraun. Diese Farbreaktionen sind charakteristisch für *Ergosterin*. Jedoch bewies das spezifische Drehungsvermögen, welches $[\alpha]_D^{20} = -106{,}9^0$ betrug, daß der Stoff nicht reines Ergosterin war.

0,1834 g Subst. mit Chloroform zu 10 ccm gelöst, $\alpha_D = -1{,}96^0$, $l = 1$ dm, $t = 20^0$.

Die Reduktion wurde in der soeben geschilderten Weise wiederholt. Nach einer Reduktionsdauer von sieben Stunden war das spezifische Drehungsvermögen konstant geworden, $[\alpha]_D^{16} = -23{,}1^0$.

(0,4056 g Subst. mit Chloroform zu 964 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}97^0$. $l = 1$ dm, $t = 16^0$.)

Die Chloroformlösung der Substanz färbte sich auf Zusatz von Antimontrichlorid jedoch noch schwach rot, wodurch das Vorhandensein geringer Mengen Ergosterin angezeigt wurde. Diese wurden entfernt, indem das Reduktionsprodukt aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert wurde. Nach dieser Reinigung reagierte es nicht mehr mit Antimontrichlorid, und das spezifische Drehungsvermögen blieb konstant.

$[\alpha]_D^{16} = -19^0$.

(0,1675 g Subst. mit Chloroform zu 9,64 ccm gelöst, $\alpha_D - = 0{,}33^0$, $l = 1$ dm, $t = 16^0$).

Der Schmelzpunkt lag bei 173—174°.

Digitized by Google

Dihydro-ergosteryl-acetat.

0,3 g Dihydro-ergosterin wurden mit wenig Essigsäureanhydrid $^3/_4$ Stunden gekocht. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte das Acetylderivat aus, es wurde abgesaugt, zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert und so in glänzenden Blättchen erhalten, die bei 180—181° schmolzen, Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

0,2747 g Subst. wurden mit Chloroform zu 9,64 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}57°$, $l = 1$ dm, $t = 16°$. $[\alpha]_D^{16} = -20°$.

Dihydro-ergosterin aus Ergosterin.

5 g Ergosterin wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Natrium in der gleichen Weise reduziert wie das Ergosterin-peroxyd. Nach siebenstündiger Hydrierung wurde die Substanz mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,3825 g Subst. mit Chloroform zu 9,64 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}97°$. $l = 1$ dm, $t = 17°$. $[\alpha]_D^{17} = -24{,}4°$.

Eine Wiederholung der Reduktion mit Natrium und Alkohol rief nur noch eine sehr geringe Änderung des spez. Drehungsvermögens hervor. Eine Chloroformlösung der Substanz färbte sich auf Zusatz von Antimontrichlorid rosa, wodurch eine geringe Menge Ergosterin angezeigt wurde. Nachdem das Reduktionsprodukt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert worden war, reagierte es nicht mehr mit Antimontrichlorid, und das spez. Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D^{16} = -19{,}3°$.

0,1925 g Subst. mit Chloroform zu 9,64 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}39°$, $l = 1$ dm, $t = 16°$.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren unter Zusatz von Blutkohle war das Drehungsvermögen unverändert geblieben.

0,2683 g Subst. mit Chloroform zu 9,64 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}55°$. $l = 1$ dm, $t = 16°$. $[\alpha]_D^{16} = -19{,}8°$.

Außer durch Behandlung mit Blutkohle kann man auch durch *Photooxydation* das Dihydro-ergosterin von den letzten Spuren Ergosterin befreien. 0,3 g Substanz, die durch Be-

Digitized by Google

handeln von Ergosterin und Natrium und Alkohol erhalten waren und deren spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^8 = -38{,}0^0$ betrug, wurden in 75 ccm Alkohol gelöst, mit 0,5 mg Eosin versetzt und 8 Stunden mit einer 1000 Wattlampe, die sich in 20 ccm Entfernung vom Reaktionsgefäß befand, belichtet; der Alkohol wurde dann fast vollständig abdestilliert und die ausfallende Substanz mehrmals umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 173—174°, das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^7$ betrug $-20{,}4^0$.

0,0736 g Subst. wurden mit Chloroform zu 2 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}75^0$, $l = 1$ dm, $t = 17^0$.

Schmelzpunkt und Drehung sind also dieselben wie bei dem aus Ergosterin-peroxyd erhaltenen Dihydro-ergosterin; auch der Mischschmelzpunkt ist unverändert, die beiden Stoffe sind demnach identisch.

Dihydro-ergosterin gibt mit Arsentrichlorid und Antimontrichlorid keine Farbenreaktionen. Schüttelt man eine Chloroformlösung des Stoffes mit konz. Schwefelsäure, färbt sich letztere erst gelb, dann orange. In kaltem Alkohol ist Dihydro-ergosterin schwer löslich, leichter löslich ist es in Aceton und besonders in Äther und Chloroform.

Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz enthält Krystallwasser, zur Analyse wurde sie im Vakuum bei 115° getrocknet.

4,865 mg Subst.: 15,080 mg CO_2, 5,15 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O$	Ber. C 84,30	H 11,54
	Gef. „ 84,54	„ 11,84.

Auch in diesem Falle ist das *Acetylderivat* bereitet worden: 0,5 g Dihydro-ergosterin wurden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid 45 Minuten gekocht; beim Erkalten der Lösung schieden sich Krystalle ab, die aus Alkohol oder Essigester umkrystallisiert und so in glänzenden Blättchen erhalten wurden, die bei 180—181° schmolzen; sie gaben mit dem oben beschriebenen Acetylderivat keine Schmelzpunktserniedrigung; sie sind schwer löslich selbst in heißem Alkohol, leicht löslich in Äther und heißem Essigester.

Zur Analyse wurde das Dihydro-ergosteryl-acetat im Vakuum bei 115° getrocknet.

Digitized by Google

4,226 mg, 5,193 mg Subst.: 12,59 mg, 15,570 mg CO_2, 4,44 mg, 5,16 mg H_2O.

$C_{29}H_{46}O_2$	Ber. C 81,63	H 10,87
	Gef. „ 81,25, 81,77	„ 10,76, 11,12.

0,3120 g Subst. wurden mit Chloroform zu 9,64 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}54^0$, $l = 1$ dm, $t = 15^0$. $[\alpha]_D^{15} = -21^0$.

Verseifung des Dihydro-ergosteryl-acetats.

0,5 g Acetylderivat vom Schmelzp. 181° wurden $2^1/_2$ Std. mit 100 ccm 3-proc. alkoholischer Kalilauge gekocht; die Lösung wurde vorsichtig mit Wasser versetzt; die sich beim Erkalten abscheidenden Blättchen wurden aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 174 bis 175°.

0,2788 g Subst. wurden mit Chloroform zu 9,64 ccm gelöst, $\alpha_D = -0{,}58^0$, $l = 1$ dm, $t = 14^0$. $[\alpha]_D^{14} = -20{,}1^0$.

Katalytische Hydrierung des Dihydro-ergosteryl-acetats.

1,1 g Dihydro-ergosteryl-acetat wurden in etwa 100 ccm Eisessig aufgeschlemmt und bei 70° mit 1,5 g Platinmohr und Wasserstoff geschüttelt; es wurden 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Nachdem die Lösung von Platin abfiltriert war, wurde sie mit Wasser versetzt und das ausgefällte Hydrierungsprodukt wiederholt aus Äther–Alkohol umkrystallisiert, bis die Liebermann-Burchardsche Farbenreaktion negativ war. Der Schmelzpunkt lag bei 143—144°.

0,2174 g Subst. wurden mit Chloroform zu 10 ccm gelöst, $\alpha_D = +0{,}13^0$, $l = 1$ dm, $t = 15^0$. 0,2537 g Subst. wurden mit Chloroform zu 10 ccm gelöst, $\alpha_D = +0{,}16^0$, $l = 1$ dm, $t = 16^0$, $[\alpha]_D^{15} = +5{,}98^0$. $[\alpha]_D = +6{,}31^0$.

Die gefundenen Konstanten stehen in guter Übereinstimmung mit den von Reindel für *γ-Ergostyl-acetat* angegebenen. Schmelzp. 144—145°, $[\alpha]_D + 5{,}95^0$.

Bei der *Verseifung* mit 4-proc. alkoholischer Kalilauge lieferte das Acetylderivat einen *Alkohol*, der bei 141° schmolz und $[\alpha]_D^{16} = +15{,}3^0$ zeigte.

Digitized by Google

0,0300 g Subst. mit Chloroform zu 2 ccm gelöst, $\alpha_D = + 0{,}23^0$, $l = 1$ dm, $t = 16^0$.

Für γ-Ergostanol gibt Reindel den Schmelzp. 144 bis 145° und $[\alpha]_D = + 15{,}94^0$ an.

Der Firma E. Merck-Darmstadt und der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft, Werk Elberfeld, die uns reichliche Mengen Ergosterin zur Verfügung gestellt haben, sprechen wir für die uns gewährte Unterstützung unseren Dank aus.

Über die photochemische Dehydrierung des Ergosterins;

von *A. Windaus* und *P. Borgeaud.*

[Aus dem Allgem. Chem. Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 7. Januar 1928.)

Während das *Ergosterin*, wie in der vorangehenden Mitteilung gezeigt wurde, bei Anwesenheit von Luft durch Sensibilisatoren *photooxydiert* wird, findet bei Ausschluß von Luft eine *Dehydrierung* statt.

Wird eine alkoholische[1]) Lösung des Ergosterins bei Abwesenheit von Sauerstoff und unter Zusatz von ein wenig Eosin in Glasgefäßen mit sichtbarem Licht bestrahlt, *verschwindet* die Färbung des Eosins[2]), und gleichzeitig scheidet sich ein sehr voluminöser und schwer löslicher Niederschlag

[1]) An Stelle von Alkohol kann man auch Aceton oder Eisessig als Lösungsmittel verwenden.

[2]) Bei der photochemischen Dehydrierung haben sich *Eosin* (Absorptionsmaximum 515 m μ) und *Erythrosin* (Absorptionsmaximum 523 m μ) am besten bewährt. *Chlorophyll* ist nur schwach wirksam, *Methylenblau* (Absorptionsmaximum 655 m μ), das sich für die Photooxydation sehr gut eignet, ist für die Dehydrierung unbrauchbar, auch *Fuchsin* ist ohne Wirkung.

Digitized by Google

aus. Bei Zutritt von Luft kehrt die Farbe des Eosins zurück.

Der sehr schwer lösliche Niederschlag besitzt nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wahrscheinlich die Formel $C_{54}H_{82}O_2$; er reagiert nicht mit Ketonreagenzien und enthält, wie die Bestimmung nach Zerewitinoff ergibt, 2 Hydroxylgruppen; er soll als *Ergo-pinakon* bezeichnet werden; aus dem Ergosterin entsteht er nach der Gleichung:

$$2\,C_{27}H_{42}O = C_{54}H_{82}O_2 + H_2.$$

Der Wasserstoff wird von dem Farbstoff aufgenommen; tatsächlich wird 1 Mol. Farbstoff für 2 Mol. Ergosterin verbraucht.

Pinakone sind häufig bei photochemischen Umsetzungen erhalten worden, wenn *Ketone* in *alkoholischer* Lösung bestrahlt wurden. So geht Benzophenon in Benzpinakon und Alloxan in Alloxantin[1]) über, während gleichzeitig der Alkohol zum Aldehyd dehydriert wird. Im Falle des Ergosterins wird dieses durch den Farbstoff vermutlich zum Ergostenon dehydriert und letzteres vereinigt sich mit unverändertem Ergosterin zum Pinakon, genau wie Isatin und Dioxindol zum *Isatyd* zusammentreten.[2]) Tatsächlich hat bereits Levaillant[3]) nachgewiesen, daß Fluoresceine, Thiazine und Oxazine am Licht mehrwertige Alkohole dehydrieren können und dabei selbst in Leukoverbindungen übergehen.

Bei der Destillation zerfällt das Ergo-pinakon; vermutlich verläuft die Reaktion ebenso wie die thermische Spaltung des Benzpinakons, das hierbei Benzophenon und Benzhydrol liefert. Es ist uns indessen nur gelungen den *Alkohol* zu fassen und zwar in einer Ausbeute von 25%; er besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{27}H_{42}O$, ist aber überraschenderweise verschieden vom Ergosterin und soll als *Neo-ergosterin* bezeichnet werden; er schmilzt bei 152° und gibt für $[\alpha]_D$ −12°, während Ergosterin bei 163° schmilzt

[1]) Ciamician u. Silber, B. 36, 1575 (1903); W. D. Cohen, C. 1921, III, 785.

[2]) Heller, B. 37, 938 (1904). [3]) C. r. 177, 398 (1923).

Digitized by Google

und für $[\alpha]_D$ -130^0 ergibt. Auch von Reindels Iso-ergosterin[1]) ist das Neo-ergosterin deutlich verschieden.

Neo-ergosterin bildet sich in schlechter Ausbeute auch beim Kochen des Ergo-pinakons mit Zinkstaub und Essigsäure; diese Reaktion entspricht der unter den gleichen Bedingungen erfolgenden Umwandlung des Isatyds in Dioxindol.

Ergo-pinakon und Neo-ergosterin sind in *reinem* Zustande in Dosen von 10 γ unbestrahlt und ultraviolett bestrahlt antirachitisch unwirksam.

Ergo-pinakon.

Zuerst sind wir dem Ergo-pinakon begegnet, als wir 0,200 g Ergosterin mit 0,005 g Erythrosin in 100 ccm Eisessig gelöst mit einer 200 Wattlampe bei Abwesenheit von Luft bestrahlten. Die Ausbeute an dem schwer löslichen, sich allmählich abscheidenden Reaktionsprodukt war gering, die Lösung bleichte aus. Nach einer Reihe weiterer Versuche sind wir zu dem folgenden, brauchbaren Darstellungsverfahren gekommen:

0,5 g Ergosterin und 0,5 g Erythrosin wurden in 300 ccm luftfreiem Alkohol gelöst und auf dem Dache des Instituts an zwei sonnigen Junitagen bei Luftabschluß stehen gelassen; die Reaktion verläuft viel langsamer als die Photo-oxydation. Nach dieser Zeit war der Farbstoff fast vollständig ausgebleicht, das Ergosterin war, wie die Digitoninprobe ergab, verbraucht, und es hatten sich 0,4 g schwer lösliches Pinakon ausgeschieden. Bei Zutritt von Luft kehrte die Farbe des Erythrosins allmählich zurück.

Überraschend ist es, daß man aus *Ergosteryl-acetat*, wenn es in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Eosin belichtet wird, dasselbe Ergo-pinakon erhält wie aus Ergosterin selbst. Augenscheinlich erfolgt hier eine Umesterung.

Das Ergo-pinakon ist in Alkohol, Äther und Aceton fast unlöslich; es kann in siedendem Benzol, Chloroform oder Pyridin gelöst und aus diesen Lösungen durch Zusatz

[1]) A. 452, 43 (1927).

Digitized by Google

von Alkohol ausgefällt werden; es bildet lange Nadeln, die sich zu einem dichten Filzwerk verwickeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 202—203° unter Zersetzung, bei raschem Erhitzen kann er um einige Grad höher gefunden werden.

Für die analytischen Untersuchungen haben wir das Ergo-pinakon bei 55° im Vakuum getrocknet. Die Durchführung der Analyse ist schwierig, weil das voluminöse Material etwas hygroskopisch ist und sich beim Erhitzen leicht gelb färbt.

4,945 mg Subst.: 15,323 mg CO_2, 5,03 mg H_2O.

$C_{54}H_{82}O_2$	Ber. C 84,97	H 10,83
	Gef. „ 84,51	„ 11,38.

Das *Ergo-pinakon* ist stark linksdrehend; als Lösungsmittel wurde Pyridin verwendet, $[\alpha]_D^{16} = -209°$.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,3320 g Subst. in 9,85 ccm Pyridin gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,128°. — 0,5700 g Subst. in 10,5 ccm Pyridin gaben eine Erhöhung von 0,21°.

$C_{54}H_{82}O_2$ Mol.-Gew. Ber. 762 Gef. 820, 810.

Bestimmung der Hydroxylgruppen nach Zerewitinoff: 0,1414 g Subst., in Pyridin gelöst, gaben 11,7 ccm Methan (20°, 737 mm).

$C_{54}H_{82}O_2$ 2 OH Ber. 4,5 Gef. 5,2.

Das Ergo-pinakon gibt die Liebermann-Burchardsche Farbenreaktion; bei der Salkowskischen Probe bleibt das Chloroform farblos, die Schwefelsäure färbt sich orange.

Hochvakuumdestillation des Ergo-pinakons.

Die Ausbeute an krystallisiertem Material ist am besten bei Verwendung sehr kleiner Mengen.

0,5 g Ergo-pinakon wurden aus einer Retorte bei 0,1 mm Druck destilliert, Temperatur des Luftbades bei 210°; das fast farblose Destillat erstarrte krystallinisch, es wurde aus dem Retortenhals herausgelöst und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert; es bildet lange, farblose Prismen, die in fast allen Lösungsmitteln außer Wasser löslich sind und bei 151—152° schmelzen.

Wegen seiner geringen Zugänglichkeit haben wir den neuen Stoff, der Neo-ergosterin heißen soll, nicht gründlich untersuchen können.

Digitized by Google

Auf Grund der *Analyse* besitzt er wahrscheinlich die Formel $C_{27}H_{42}O$, doch ist auch die Formel $C_{27}H_{40}O$ nicht ausgeschlossen.

4,843 mg Subst.: 15,125 mg CO_2, 4,68 mg H_2O.

$C_{27}H_{40}O$	Ber.	C 85,20	H 10,60
$C_{27}H_{42}O$	Ber.	„ 84,79	„ 10,98
	Gef.	„ 85,10	„ 10,75.

Molekulargewichtsbestimmung: 6,032 mg Subst. in 85,8 mg Campher erniedrigten den Schmelzpunkt um 7,2°.

$C_{27}H_{42}O$ Mol.-Gew. Ber. 382 Gef. 390.

Neo-ergosteryl-acetat: Das mit Essigsäureanhydrid bereitete Acetylderivat krystallisiert aus Aceton in prachtvollen Nadeln, die lufttrocken bei 116—117° und nach dem Trocknen im Vakuum bei 122—123° schmelzen.

Reduktion des Ergo-pinakons mit Zinkstaub und Essigsäure.

0,5 g Ergo-pinakon wurden mit 5 g Zinkstaub und 50 ccm Eisessig 12 Stunden gekocht; die Lösung wurde in Wasser gegossen, das abgeschiedene Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand schied beim Lösen in wenig Aceton noch etwas Pinakon ab, das durch Filtration beseitigt wurde. Die Lösung lieferte beim Stehen Krystalle vom Schmelzp. 116—117°, die sich als identisch mit dem *Neo-ergosteryl-acetat* erwiesen. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gingen sie in das Neo-ergosterin vom Schmelzp. 151—152° über und wurden durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Digitized by Google

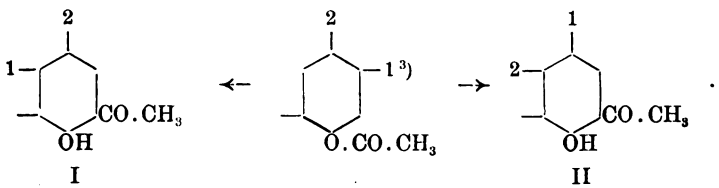
Über Wanderungen von Alkylen bei der Friesschen Verschiebung;

von *K. v. Auwers* und *W. Mauss.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 11. Januar 1928.)

Vor einiger Zeit wurde hier[1]) mitgeteilt, daß beim Erhitzen der Essigsäureester von Phenolen mit Aluminiumchlorid in gewissen Fällen neben dem Eintritt des Säurerestes in den Kern gleichzeitig Verschiebung eines Methyls am Kern stattfindet. Es wurde ein bestimmter Zusammenhang zwischen dieser Umlagerung und der Struktur der zu ihr fähigen Phenole erkannt[2]); auch konnte die Konstitution der Umlagerungsprodukte bestimmt werden. Offen blieb jedoch die Frage, ob bei diesen Isomerisierungen stets nur *ein* Methyl seinen Platz vertauscht, oder ob es dabei etwa ein anderes aus seiner Stelle verdrängen kann. Geht z. B. der Essigsäureester des Pseudocumenols nach Schema I oder II in das o-Aceto-*vic.*-hemellithenol über?



I II

Um einen tieferen Einblick in den Verlauf der Reaktion zu gewinnen, mußte man die Versuche auf Phenole mit *ungleichen* Kernsubstituenten ausdehnen. Über die hierbei gemachten Erfahrungen wird im folgenden berichtet.

Vorweg sei, um Wiederholungen zu vermeiden, einiges über die einzelnen Operationen bemerkt, die für die Syn-

[1]) A. 447, 162 (1926). [2]) Vgl. a. a. O., S. 169 ff.

[3]) Der Einfachheit halber werden in allen Sechseckformeln *Methylgruppen* durch *Striche*, *Äthylgruppen* durch *Kreuze* angedeutet.

Digitized by Google

these der verschiedenen Verbindungen und die Ermittelung ihrer Konstitution dienten.

1. Die Friessche Verschiebung wurde nach den früher[1]) beschriebenen beiden Arbeitsweisen — rasches oder langsames Erhitzen — durchgeführt; Friedel-Craftssche Synthesen in der allgemein gebräuchlichen Art.

2. Um festzustellen, ob bei solchen Versuchen eine Alkylwanderung eingetreten war oder nicht, spaltete man aus den Reaktionsprodukten die in den Kern eingetretene Acetylgruppe wieder ab und untersuchte, ob dabei das ursprüngliche Phenol zurückgebildet wurde oder ein Isomeres entstand. Dabei ergab sich, daß die früher für diesen Zweck verwandte Phosphorsäure bei Oxyketonen mit kernständigen Athylgruppen nicht immer in der gewünschten Weise wirkte. Die Spaltungen wurden daher später in der Regel durch Kochen mit einem Gemisch von Eisessig und 48-proc. Bromwasserstoffsäure bewirkt.

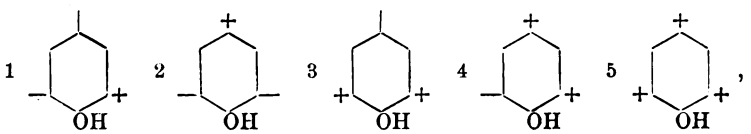
3. *ortho-* und *para*-Oxyketone wurden in der Regel durch Destillation mit Wasserdampf getrennt; *meta*-Derivate mußten nach besonderen Verfahren isoliert werden.

4. Zur Trennung von Phenolen und Phenoläthern benutzte man Claisensche Lauge; zur Verseifung der Äther Aluminiumchlorid.

5. Um zu ermitteln, ob sich neben einem kernständigen Acetyl ein Alkyl befand, kochte man das zugehörige Oxim mit Salzsäure (1:1). Die Bildung einer Base neben zurückgebildetem Keton zeigte die Nachbarschaft von Alkyl an.[2])

6. Die Reduktion von Ketonen führte man nach Clemmensen aus.

In erster Linie erstreckte sich unsere Untersuchung auf die *Essigester* der folgenden *5 Homologen des Mesitols*:



[1]) a. a. O., S. 171.

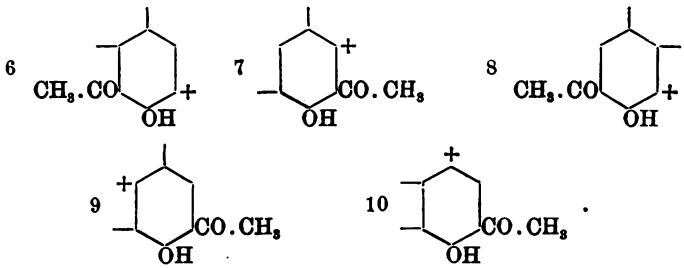
[2]) B. 58, 36 (1925).

Digitized by Google

jedoch mußten im Laufe der Arbeit auch die Acetate mehrerer anderer Phenole herangezogen werden.

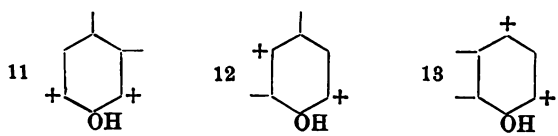
I. Umlagerung des Acetats vom 2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenol (1).

Aus dem Essigester dieses bereits bekannten Phenols konnten bei der Friesschen Verschiebung, wenn man von der unwahrscheinlichen Verdrängung des *para*-ständigen Methyls durch Acetyl absieht, die isomeren Oxyketone 6 bis 10 entstehen:

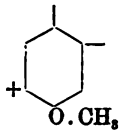
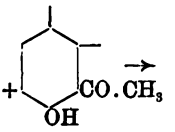


Erhalten wurde ein Gemisch zweier *ortho*-Oxyketone, das mit Hilfe der Oxime zerlegt wurde. Das in größerer Menge gebildete, bei 157—158° schmelzende Oxim lieferte bei der Spaltung ein *Oxyketon* vom Schmelzp. 52—53°, dessen *p-Nitrophenylhydrazon* bei 212—214° schmolz. Das andere Oxim konnte nicht vollkommen gereinigt werden. Aus seinem Verseifungsprodukt ließ sich noch etwas von dem erwähnten p-Nitrophenylhydrazon gewinnen, daneben ein Isomeres vom Schmelzp. 179—183°.

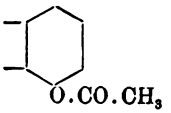
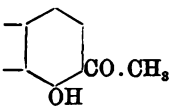
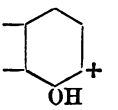
Da bei der Spaltung der beiden Oxime keine Spur von Base entstanden war, schieden die Formeln 6 und 7 aus. Um zwischen den drei anderen entscheiden zu können, reduzierte man das als Hauptprodukt erhaltene Oxyketon. In Betracht kamen für das entstandene *Phenol*, das bei 59,5—60,5° schmolz, die Formeln 11, 12, 13:

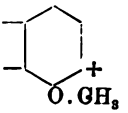
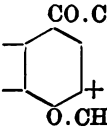
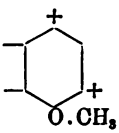
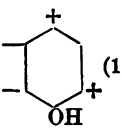


Digitized by Google

A. 14  → 6  → 11.

Von diesen Verbindungen ließen sich 11 und 13 auf den Wegen A und B, die zu Zweifeln keinen Anlaß boten, aufbauen:

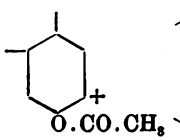
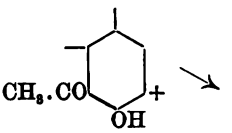
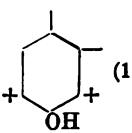
B. 15  → 16  → 17 

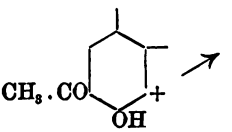
→ 18  → 19  → 20  →  (18).

Das nach A erhaltene Phenol war ein fester Körper, der bei 47—48° schmolz und in Mischung mit dem fraglichen Reduktionsprodukt eine starke Schmelzpunktserniedrigung gab. Die nach B gewonnene Substanz war ein Öl, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Da beide Verbindungen mit dem zu bestimmenden Körper nicht identisch waren, bleibt für diesen nur die Formel 12 übrig, also für das Keton, aus dem er entstanden war, Formel 9.

Um die Struktur des bei der Friesschen Verschiebung aus 1 entstandenen Nebenproduktes aufzuklären, erhitzte man den *Essigester* des *3,4-Dimethyl-6-äthyl-phenols* (21) mit Aluminiumchlorid und reduzierte die Umlagerungsprodukte. Die Reaktionen verliefen nach Schema C:

C. 21  → 6  →  (11).

→ 8 

Digitized by Google

Bewiesen wird die Richtigkeit des Schemas dadurch, daß erstens das *p-Nitrophenylhydrazon* des einen der beiden Oxyketone (6) bei 251—253° schmolz und identisch war mit dem gleichen Derivat des in der Versuchsreihe A erhaltenen Oxyketons, und zweitens das Gemisch der nach C entstandenen Verschiebungsprodukte bei der Reduktion ein einheitliches Phenol lieferte, das bei 47° schmolz und mit dem auf anderem Weg dargestellten Präparat der Verbindung 11 identisch war. Daraus ergibt sich für das zweite Oxyketon Formel 8. Das *p-Nitrophenylhydrazon* dieser Substanz schmolz bei 183° und gab mit dem gleichen Derivat des bei der Verschiebung als Nebenprodukt entstandenen Oxyketons vom Schmelzp. 179—183° keine Depression. Damit ist dieser Körper als die Verbindung 8 erwiesen.

Bei dem mit dem Acetat von 1 durchgeführten Verschiebungsprozeß wird also im größten Teil (etwa 60 Proc.) der Moleküle das *Äthyl*, in einem kleineren (etwa 20 Proc.) das *ortho*-ständige *Methyl* verdrängt, und beide wandern an ein zu ihrem ursprünglichen Platz *para*-ständiges Kohlenstoffatom.

Die Struktur des Hauptverschiebungsproduktes ist allerdings nur indirekt — durch Ausschluß anderer Formeln — bestimmt worden, jedoch begnügten wir uns zunächst damit, da der Reaktionsverlauf, so wie er festgestellt war, mit den früheren Beobachtungen im besten Einklang stand. Als jedoch später dieses Oxyketon vom Schmelzp. 52—53° bei einem Prozeß auftrat, bei dem es, wenn seine Konstitution richtig erkannt war, nur durch eine bemerkenswerte mehrfache Verschiebung entstanden sein konnte, schien es uns nötig, seine Struktur, wenn möglich, direkt auf synthetischem Weg zu beweisen.

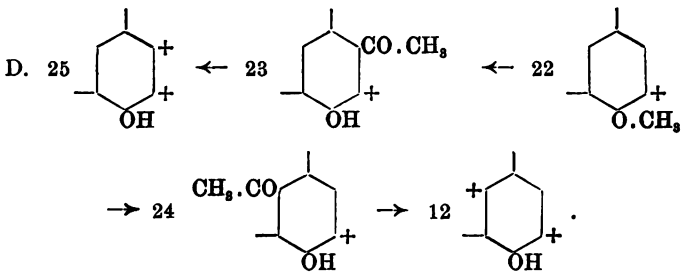
Sehr erschwert wurde diese Aufgabe dadurch, daß es trotz vieler Bemühungen nicht gelang, *m-Äthyl-phenol* oder *2,5-Diäthyl-phenol* in reichlichen Mengen ohne allzu großen Aufwand an Zeit und Geld darzustellen. Aus dieser Verlegenheit half uns eine unter Meisenheimers Leitung ent-

Digitized by Google

standene Dissertation von Hanssen[1]), in der nachgewiesen wurde, daß bei der Friedel-Craftsschen Reaktion zwischen *as. m-Xylenol-methyläther* und *Benzoylchlorid* nicht nur das nach bekannter Regel zu erwartende *ortho*-Oxyketon entsteht, sondern neben ihm, und zwar als Hauptprodukt, das *meta*-Derivat.

Durch einige Versuchsreihen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, stellten wir fest, daß in Phenolen bestimmter Struktur auch *Acetyl* mit Hilfe des Friedel-Craftschen Verfahrens in die *meta*-Stellung zum Hydroxyl eingeführt werden kann, und damit erschlossen sich neue Möglichkeiten für die gewünschten Synthesen. Der zunächst eingeschlagene Weg führte allerdings nicht zum Ziel und soll daher hier nicht besprochen werden. Erfolg hatten wir dagegen, als wir nach Friedel-Crafts Acetylchlorid auf den Äther 22 einwirken ließen und das Reaktionsprodukt weiter verarbeiteten.

Nach den neuen Erfahrungen konnten — unter gleichzeitiger Verseifung — aus dem Äther die *Oxyketone* 23 und 24 und durch deren Reduktion weiter die *Phenole* 25 und 12 entstehen:



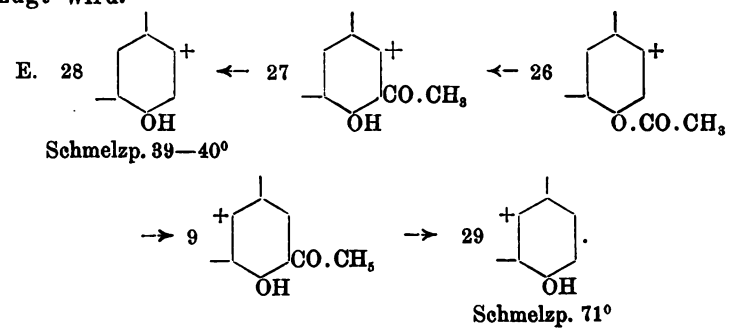
Das zunächst gebildete *Keton* ließ sich nicht in den krystallisierten Zustand überführen; es war vermutlich nicht ganz einheitlich. Dagegen entstand bei der Reduktion in fast überraschend guter Ausbeute dasselbe *Phenol* vom Schmelzp. 59,5—60,5°, das zuerst aus dem Verschiebungsprodukt des Esters von 1 erhalten worden war.

[1]) Tübingen 1926.

Digitized by Google

Formel 25 ist für diese Verbindung ausgeschlossen, da, wie bereits bemerkt, das Oxim des Ketons, aus dem sie zuerst gewonnen worden war, beim Kochen mit Salzsäure keine Base lieferte, was bei dem Oxim des Oxyketons 23 hätte der Fall sein müssen. Also entspricht das fragliche *Dimethyl-diäthyl-phenol* tatsächlich der Formel 12.

Ein letzter Beweis wurde auf folgende Weise erbracht: Man reduzierte das aus *as.* m-Xylenol dargestellte *meta*-Oxyketon zum Phenol und erhitzte dessen *Essigsäureester* (26) mit Aluminiumchlorid. Bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Hydroxylamin entstand ein Gemisch zweier *Oxime*, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden konnten. Das ganz überwiegend entstandene erwies sich als identisch mit dem eingangs erwähnten Oxim vom Schmelzp. 157—158°; auch die zugehörigen *Oxyketone* wurden durch Schmelz- und Mischschmelzp. 52—53° identifiziert. In sehr geringer Menge hatte sich daneben ein Oxim gebildet, das beim Kochen mit Salzsäure die Beckmannsche Umlagerung erlitt. Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß von den durch Schema E für die Friessche Verschiebung gegebenen Wegen der nach rechts führende stark bevorzugt wird.



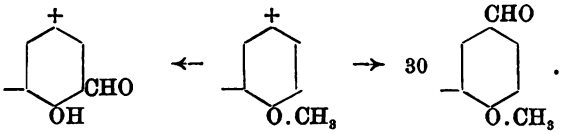
Ergänzt wurde dieser Beweis für die Konstitution des Oxyketons 9 dadurch, daß es beim Erhitzen mit Phosphorsäure ein noch unbekanntes *Dimethyl-äthyl-phenol* (29), das bei 71° schmolz, lieferte, während aus dem isomeren Oxyketon 27 das Phenol 38 vom Schmelzp. 39° hätte zurückgebildet werden müssen.

Digitized by Google

Nach der Gesamtheit dieser Versuche kann über die Struktur aller hier besprochenen Verbindungen kein Zweifel mehr sein.

II. Umlagerung des Acetats vom 2,6-Dimethyl-4-äthyl-phenol (2).

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung des Ausgangsmaterials trat eine unerwartete Schwierigkeit auf. Als man nämlich aus dem Methyläther des 2-Methyl-4-äthyl-phenols nach Gattermann mit wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff den *Methyläther* des *Aldehyds* 29a darstellen wollte, um ihn dann durch Verseifung und Reduktion in das gewünschte Phenol überzuführen, erhielt man nur wenige Procente des infolge gleichzeitiger Verseifung entstandenen freien *ortho*-Oxyaldehyds. Das Hauptprodukt bildete der *Methyläther* eines *para-Oxyaldehyds* (30), der sich durch Reduktion und Verseifung in *as. m-Xylenol* überführen ließ. Die Reaktion war also nach Schema F verlaufen, wobei der rechtsseitige Vorgang bei weitem überwog.

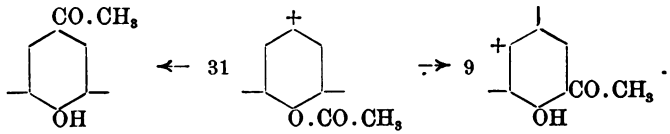
F. 29a  30 .

Die von Gattermann vorgeschriebenen Reaktionsbedingungen waren genau eingehalten worden, d. h. man hatte das Gemisch zuerst durch eine Kältemischung stark gekühlt und erst nach 6 Stunden etwas erwärmt, jedoch nicht höher als auf 40°. Der Reaktionsverlauf läßt auf eine geringe Haftfestigkeit des Äthyls schließen. Ähnliches scheint bisher bei Aldehydsynthesen nach Gattermann noch nicht beobachtet worden zu sein.

Glatt erhielten wir das gesuchte 2,6-Dimethyl-4-äthyl-phenol, als wir die Friessche Verschiebung auf das *Acetat* des *vic. m-Xylenols* anwandten und das, fast ohne Bildung von Nebenprodukten entstandene, *p-Aceto-derivat* (32) reduzierten. Als dessen *Essigsäureester* (31) mit Aluminium-

Digitized by Google

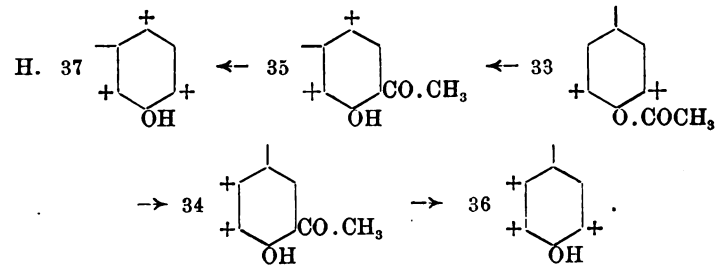
chlorid erhitzt wurde, entstand in einer Ausbeute von über 50 Proc. das Oxyketon 32; daneben wurden geringe Mengen eines *ortho*-Oxyketons erhalten, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (52—53°) als die bekannte Verbindung 9 identifiziert wurde.

G. 

Aus dem größten Teil (etwa 70 Proc.) des Ausgangsmaterials war also das *para*-ständige Äthyl durch das wandernde Acetyl aus dem Molekül hinausgeworfen worden; in einem kleinen Teil (etwa 20 Proc.) hatte ein gleichfalls wanderndes Methyl jene Gruppe zur Seite gedrängt.

III. Umlagerung des Acetats (33) vom 4-Methyl-2,6-diäthyl-phenol (3).

Ein *para*-Oxyketon entstand in diesem Falle nicht. Ferner lieferte das Oxim des Umlagerungsproduktes beim Kochen mit Salzsäure keine Base. Danach kamen für den Reaktionsverlauf — einschließlich Reduktion der primären Produkte — nur die durch Schema H wiedergegebenen Möglichkeiten in Frage.

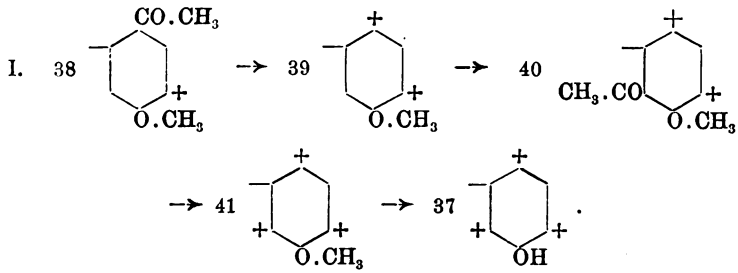
H. 

Da das erhaltene Oxyketon flüssig blieb, ließ sich nicht mit unbedingter Sicherheit entscheiden, ob es eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren war. Es siedete jedoch von vornherein scharf innerhalb eines Grades, und bei der Darstellung seines Semi-

Digitized by Google

carbazons und p-Nitrophenylhydrazons wurden keine Anzeichen von Isomerie beobachtet. Die Einheitlichkeit der Substanz ist daher kaum zu bezweifeln. Da unsere Erfahrungen lehren, daß in diesen Benzolderivaten Äthyl weniger fest haftet als Methyl und des öfteren eine Verdrängung von Äthyl durch Methyl, bisher aber noch nicht das Gegenteil beobachtet worden ist, darf man das Reaktionsprodukt unbedenklich als das *4-Methyl-2,3-diäthyl-6-aceto-phenol* (34) ansehen und das zugehörige Phenol als das *4-Methyl-2,3,6-triäthyl-phenol* (36). Letztere Verbindung ist gleichfalls ein Öl, das nicht durch ein festes Derivat — Ester oder Phenylurethan — charakterisiert werden konnte.

Um die Formeln 35 und 37 für die gewonnenen Körper noch sicherer auszuschließen, baute man das *Phenol* 37 auf folgendem Wege auf:



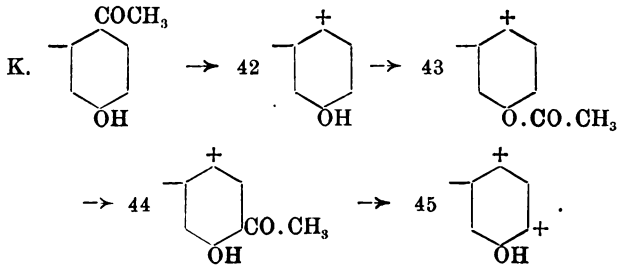
Leider war das Endprodukt auch dieser Versuchsreihe ein Öl, von dem keine festen Derivate zu erhalten waren, und da, wie nicht anders zu erwarten war, seine physikalischen Konstanten nicht erheblich von denen des Phenols 36 abwichen, war nicht erwiesen, daß es von ihm verschieden war. Ohne Zweifel hätten sich bei weiterer Ausdehnung dieser Versuche von dem einen oder anderen der beiden Phenole gut charakterisierte Abkömmlinge gewinnen lassen, aber die geringen Vorräte an diesen Substanzen waren erschöpft, und eine Wiederholung der mühsamen Darstellung schien angesichts der hinreichend klaren Sachlage nicht geboten.

Durch Zufall wurde bei der Versuchsreihe J die starke Spaltwirkung des Gemisches von Bromwasserstoffsäure und

Digitized by Google

Eisessig beobachtet. Als man die Verbindung 38 mit diesem von Stoermer zur Verseifung von Phenoläthern empfohlenen Mittel kochte, erhielt man statt des erwarteten Oxyketons das *3-Methyl-6-äthyl-phenol* vom Schmelzp. 44°. Es war also gleichzeitig die Acetylgruppe abgespaltet worden, und wir haben in der Folgezeit dieses Mittel vielfach an Stelle der mitunter weniger wirksamen Phosphorsäure benutzt.

Da es nicht ganz ausgeschlossen erschien, daß die unerwartet leichte Spaltung deswegen eingetreten war, weil das Acetyl sich nicht, wie angenommen, in *para*-Stellung zum Hydroxyl befand, stellte man folgende Reihe von Verbindungen her:



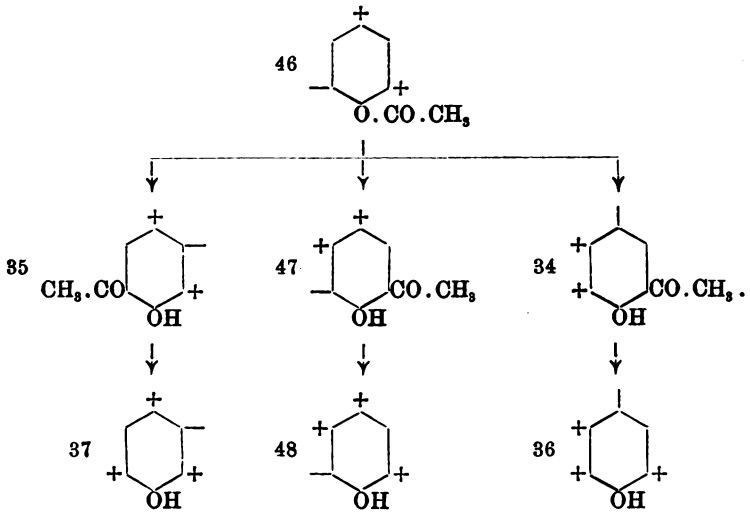
Das Endglied der Reihe, das *3-Methyl-4,6-diäthyl-phenol*, war identisch mit dem Verseifungsprodukt des Phenoläthers 39, denn die Phenylurethane der beiden Präparate schmolzen für sich und gemischt bei der gleichen Temperatur. Damit war die Struktur des Körpers 38 als eines *para*-Oxyketons bewiesen.

IV. Umlagerung des Acetats (46) vom 2-Methyl-4,6-diäthyl-phenol (4).

Nach den Erfahrungen bei der Umlagerung des Essigesters vom niedrigeren Homologen 1 konnte man auch in diesem Fall zwei isomere Oxyketone bei der Friesschen Verschiebung erwarten. Es entstand jedoch in guter Ausbeute ein anscheinend einheitliches Produkt. Seine ölige Natur konnte allerdings die Beimischung geringer Mengen eines Isomeren verdecken, jedoch lieferte es glatt ein ein-

Digitized by Google

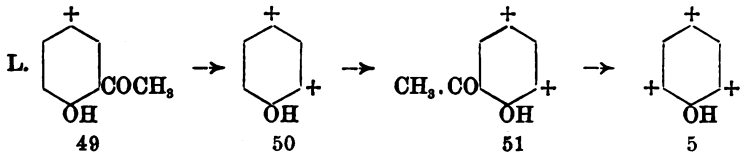
ziges p-Nitrophenylhydrazon. Da das Oxim des Oxyketons beim Kochen mit Salzsäure keine Spur einer Base lieferte, blieben für das Verschiebungsprodukt und das aus ihm gewonnene Phenol folgende Möglichkeiten der Struktur:



Das durch Verschiebung entstandene Oxyketon schmolz bei 50—51°, sein Reduktionsprodukt bei 28—29°. Da die Verbindungen 36 und 37 Öle sind, ist das neue Phenol von ihnen verschieden und muß der Formel 48 entsprechen. Daraus ergibt sich für das Oxyketon Formel 47; in dem ursprünglichen Acetat ist also nur, oder jedenfalls im allergrößten Teil des Materials, das *ortho*-ständige *Äthyl* an einen anderen Platz gedrängt worden.

V. Umlagerung des Acetats (52) vom 2,4,6-Triäthylphenol (5).

Das Ausgangsmaterial wurde auf dem durch die Formeln

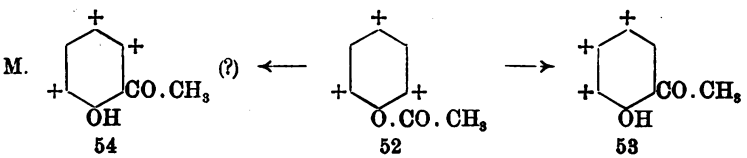


Digitized by Google

bezeichneten Wege gewonnen. Sämtliche Reaktionen verliefen glatt und normal.

Beim Erhitzen des Triäthyl-phenyl-acetats mit Aluminiumchlorid entstand anscheinend nur *ein*, mit Wasserdämpfen flüchtiges Umlagerungsprodukt, doch konnte seine Einheitlichkeit bei der öligen Beschaffenheit des Körpers nicht sicher festgestellt werden. Sein gleichfalls öliges *Oxim* lieferte bei der Spaltung durch kochende Salzsäure keine Base. Daraus folgt, daß das Oxyketon der Formel 53 entspricht. Indessen bildete das Umlagerungsprodukt 2 *p-Nitrophenylhydrazone*, die bei etwa 179—181° und 220—222° schmolzen. Falls nicht Stereoisomerie vorliegt, wäre danach dem Hauptprodukt noch ein zweites Keton beigemengt gewesen. Eine Abspaltung von Äthyl kam nicht in Frage, denn das p-Nitrophenylhydrazon des 2,4-Diäthyl-6-acetophenols (51) schmilzt bei 135—137°. Möglicherweise war jedoch etwas von der Verbindung 54 gebildet worden. Aus ihrem Oxim hätte allerdings beim Kochen mit Salzsäure eine Base entstehen müssen, doch ist es denkbar, daß jenes Oxyketon aus sterischen Gründen von Hydroxylamin überhaupt nicht angegriffen worden war.

Von dem Schema



54 52 53

darf daher die rechte Seite als bewiesen angesehen werden, während die linke fraglich ist.

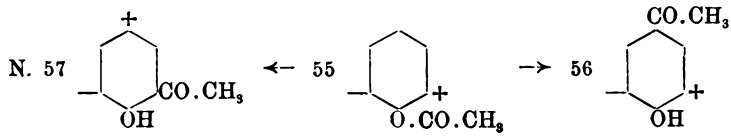
VI. Umlagerung der Acetate von Dialkyl-phenolen.

Von den Acetaten der 6 *Xylenole* sind 4 bereits früher der Friesschen Umlagerung unterworfen worden; die letzten beiden, die Ester des *vic. o-* und *m-Xylenols* wurden in dieser Arbeit untersucht. Das Acetat des *ortho*-Derivats lagerte sich fast ausschließlich in das *ortho-Oxyketon* 17 (vgl. Schema B) um; nur sehr geringe Mengen der *para*-Verbindung bildeten sich daneben. Der starke dirigierende Einfluß von *meta*-ständigem Methyl macht sich also, wie in früheren Fällen, auch hier geltend. Das Acetat des *vic. m-Xylenols* lieferte ausschließlich das normalerweise zu erwartende *para-Acetoderivat*. Eine Verdrängung oder Ver-

Digitized by Google

schiebung eines Methyls fand bei keiner der beiden Umlagerungsreaktionen statt.

Einen interessanten Gegensatz zu dem letzten Befund bildete das Verhalten des *Acetats* vom *2-Methyl-6-äthyl-phenol* (55), denn bei seiner Umlagerung entstand neben dem normalen Reaktionsprodukt, der *para-Verbindung* 56, durch Verschiebung des *ortho*-ständigen Äthyls das *ortho-Oxyketon* 57.



Ein besonderer Beweis für die Struktur des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen *para*-Derivats war nicht nötig; die Konstitution der *ortho*-Verbindung ergab sich daraus, daß ihr p-Nitrophenylhydrazon identisch war mit dem Derivat eines Präparats jenes Oxyketons, das aus dem Essigsäureester des 2-Methyl-4-äthyl-phenols gewonnen worden war (vgl. exper. Teil, S. 272 und 276).

Wider Erwarten verhielt sich das *Acetat* des *2,6-Diäthyl-phenols* bei der Friesschen Verschiebung fast so, wie der Ester des *vic.* m-Xylenols, denn außer dem normalen Umlagerungsprodukt, dem *4-Acetoderivat*, wurde nur eine sehr geringe Menge eines *ortho*-Oxyketons gebildet. Ob in der Substanz das *2,4-Diäthyl-6-aceto-phenol* oder das *2-Äthyl-6-aceto-phenol* — andere Möglichkeiten kamen kaum in Betracht — vorlag, hätte sich nur durch Versuche in größerem Maßstab entscheiden lassen, jedoch wurde darauf vorläufig verzichtet.

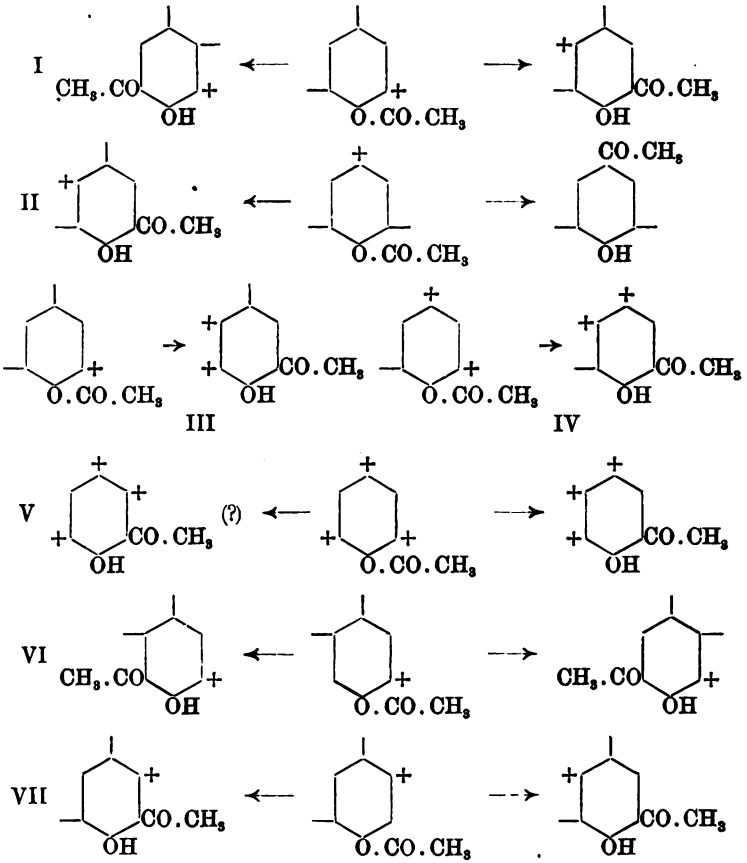
Das *sym. m-Xylenol* ist dadurch ausgezeichnet, daß sowohl seine Äther bei der Friedel-Craftsschen Reaktion mit Säurechloriden, als auch sein Essigsäureester bei der Friesschen Verschiebung ausschließlich *ortho*-Derivate liefern. Um zu prüfen, ob dies auch für die analog gebauten homologen Phenole zutrifft, erhitzte man das *Acetat* des *sym. Diäthyl-phenols* mit Aluminiumchlorid und fand, daß auch hier der Essigsäurerest nur in die *ortho*-Stellung

Digitized by Google

tritt. Verschiebung eines Alkyls findet ebensowenig statt wie beim m-Xylenolderivat, denn das erhaltene *ortho*-Oxyketon wurde durch Erhitzen mit Phosphorsäure in *sym.* Diäthyl-phenol zurückverwandelt.

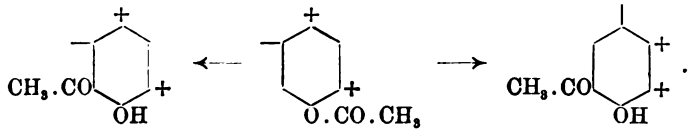
Ergebnisse.

Die nachfolgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die im vorstehenden besprochenen Umlagerungen; Verschiebungen ohne gleichzeitige Alkylwanderung sind nicht in die Tabelle aufgenommen worden.[1])



[1]) Die Hauptprodukte stehen rechts, die Nebenprodukte links.

Digitized by Google

VIII 

Bestätigt wird durch die neuen Beobachtungen erstens die Regel, daß ein zum Phenolhydroxyl *meta-ständiges Alkyl* die Bildung von *ortho-Oxyketonen* begünstigt. Am schärfsten tritt dies bei den Phenolen mit 2 Alkylen in *meta*-Stellung zutage, denn die Acetate des *sym. m-Xylenols* und des *3,5-Diäthyl-phenols* liefern bei der Friesschen Verschiebung nach den bisherigen Versuchen trotz freier *para*-Stellung keine Spur eines *para*-Oxyketons. Ebenso entstehen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion aus den Äthern des *sym.* m-Xylenols nur *ortho*-Derivate. Ist nur *ein meta-ständiges Alkyl* vorhanden, wie im *m-Kresol*, so erhält man bei der Friesschen Verschiebung allerdings als Nebenprodukt etwas *para*-Derivat, aber dessen Menge ist selbst dann gering, wenn man unter den für die Bildung von *para*-Verbindungen günstigsten Bedingungen arbeitet.[1]) Genau dasselbe gilt für das *vic. o-Xylenol*; der Zutritt eines *ortho*-ständigen Methyls schwächt also den Einfluß des benachbarten *meta*-ständigen Methyls in keiner Weise ab.

Bestätigt wird zweitens die Regel, daß bei den Acetaten von Phenolen mit einer freien *ortho*-Stellung neben der Friesschen Verschiebung eine Alkylwanderung nur dann eintritt, wenn sich ein Alkyl in *ortho-* und ein zweites in der entgegengesetzten *meta*-Stellung zum Hydroxyl befindet, d. h. bei Verbindungen, die man als Homologe des *p-Xylenols* oder des *Pseudocumenols* auffassen kann. Beispiele sind unter VI—VIII der Tabelle verzeichnet. Jedoch findet, wie auch die neuen Beispiele lehren, diese Wanderung in der Regel nicht in sämtlichen Molekülen statt.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Dieser Satz entspricht den Erfahrungen, die man bei den bisher allein üblichen Ausführungsformen der Friesschen Verschiebung gemacht hat. In einer soeben erschienenen Arbeit teilen jedoch Rosenmund und Schnurr [A. 460, 65 (1928)] mit, daß sich die Verhältnisse umkehren, wenn man die Reaktion in Nitrobenzol bei Zimmertemperatur durchführt.

Digitized by Google

In den Fällen, wo eine Alkylwanderung *erzwungen werden muß*, weil das wandernde Acetyl sämtliche *ortho*- und *para*-Stellungen besetzt findet, gelten, wie die Versuche mit den 5 Homologen des Mesitols zeigen, grundsätzlich dieselben Regeln wie bei der ersten Art. Es wird nämlich der eine der beiden *ortho*-ständigen Substituenten durch das in den Kern wandernde Acetyl nicht etwa an das benachbarte Kohlenstoffatom, d. h. in *meta*-Stellung, gedrängt, denn dann entstünde ein Oxyketon von derjenigen Art, die minder begünstigt ist und zur Umlagerung neigt, deren Entstehung unter den gegebenen Umständen mithin von vornherein unwahrscheinlich ist. Nur in einem Fall (V) unter den bisher untersuchten ist vielleicht ein wenig von einem solchen Körper entstanden, jedoch ist dies noch zweifelhaft.

Von besonderem Interesse ist nun die Tatsache, daß der Verlauf der Alkylwanderung bei der Umlagerung von Acetaten homologer Mesitole von der *Natur der im Kern vorhandenen Alkyle* abhängt. Ausschlaggebend ist der *Unterschied in der Haftfestigkeit von Methyl und Äthyl*, von denen das zweite lockerer gebunden ist. Am unmittelbarsten tritt dies im Fall II hervor. Während sonst regelmäßig ein *ortho*-Substituent verdrängt wird, ist es hier ein *para*-Substituent, der dem Acetyl weichen muß, offenbar nur deswegen, weil das *para*-ständige Äthyl der Verdrängung weniger Widerstand leisten kann als die fester haftenden *ortho*-ständigen Methyle. Auch die Tatsache, daß das Äthyl ganz aus dem Molekül hinausgeworfen wird, ist ein Beweis für sein geringeres Haftvermögen, denn auch bei dem Studium der N-Acyl-pyrazole und -indazole wurde festgestellt, daß es von dem Bindungsvermögen der verschiedenen Säurereste abhängt, ob sie unter gewissen Bedingungen von einem Stickstoff zum anderen wandern, oder aus dem Molekül verschwinden. Befindet sich auch in *ortho*-Stellung ein Äthyl, so wird dieses verdrängt, und das *para*-ständige bleibt an seiner Stelle (IV u. V).

Von den früheren Untersuchungen her weiß man, daß bei freier *para*-Stellung ein zur Wanderung gezwungenes

Digitized by Google

Methyl sich in diese begibt; ist diese jedoch bereits besetzt, so tritt ein Methyl an das benachbarte Kohlenstoffatom, wobei es, wie bereits eingangs bemerkt wurde, zunächst zweifelhaft bleibt, ob dieses Methyl wandert oder das ursprünglich in *para*-Stellung befindliche. Die neuen Versuche lehren, daß das Streben des wandernden Alkyls nach der *para*-Stellung so groß ist, daß es ein loser haftendes oder mit geringerem Bindungsvermögen ausgestattetes Alkyl zu verdrängen vermag, ähnlich wie dies Säurereste tun. Im Fall II ist mit aller Schärfe bewiesen, in VIII wenigstens wahrscheinlich gemacht worden, daß *para*-ständiges *Äthyl* durch wanderndes *Methyl* zum benachbarten Kohlenstoff verschoben werden kann. Der umgekehrte Fall: Verdrängung *para*-ständigen Methyls durch Äthyl ist bisher noch nicht beobachtet worden und nach dem Gesagten auch nicht zu erwarten. Ob Methyl durch Methyl und Äthyl durch Äthyl verschoben werden kann, läßt sich nicht entscheiden; anzunehmen ist wohl, daß dies nicht geschieht, sondern das wandernde Alkyl in diesen Verbindungen sich unmittelbar an seinen neuen Platz begibt.

Sehr deutlich macht sich die losere Bindung von Äthyl auch bei dem abnormen Verlauf der Gattermannschen Aldehydsynthese im Beispiel auf S. 247 und der Friedel-Craftsschen Reaktion (S. 271) geltend.

Eine gewisse Regellosigkeit scheint darin zu liegen, daß im Fall I zwar ganz überwiegend das *ortho*-ständige Äthyl, immerhin aber in nicht ganz unbeträchtlichem Maße statt seiner das entsprechende *Methyl* verdrängt wird, während im Fall IV nur die Wanderung von *Äthyl* nachgewiesen werden konnte.[1]) Und ebenso fällt auf, daß aus dem Acetat des *2-Methyl-6-äthyl-phenols* bei der Friesschen Verschiebung neben dem normalen Reaktionsprodukt, dem *para*-Derivat, in reichlicher Menge unter Wanderung des *Äthyls* ein *ortho*-Oxyketon entsteht, während dieser abnorme Vorgang beim Acetat des *2,6-Diäthyl-phenols* fast ganz

[1]) Daß in ganz untergeordnetem Maße auch die andere Reaktion erfolgt, ist nicht ausgeschlossen, ließ sich aber nicht beweisen.

Digitized by Google

ausbleibt. Verständlich werden diese Unterschiede indessen, wenn man die Valenzverteilung im ganzen Molekül berücksichtigt. Im Fall IV befinden sich 2 Äthyle im Molekül, die von der gesamten, am Kern vorhandenen Restvalenz weniger in Anspruch nehmen als das *para*-ständige Methyl und das eine Äthyl im Acetat I. Im Fall IV kann daher das *ortho*-ständige Methyl fester gebunden werden als in I. Ähnlich kommt man zu dem Schluß, daß für jedes der beiden Äthyle im 2,6-Diäthyl-phenyl-acetat mehr Bindekraft zur Verfügung steht, als für das Äthyl in dem niedrigeren Homologen, da das konkurrierende Methyl mehr von der Gesamtvalenz für sich mit Beschlag belegt.

Eine gewisse Stütze für diese Anschauung bietet auch die Tatsache, daß die mehrfach äthylierten Acetophenole im allgemeinen wesentlich schwerer spaltbar sind als entsprechend gebaute methylierte Verbindungen. Die weniger Valenz beanspruchenden Äthyle lassen mehr davon für die Bindung des Acetyls an den Kern übrig, und so haftet dieses fester. Sterische Momente, an die man denken könnte, scheinen hier weniger mitzuspielen.

Manches in den vorstehenden Ausführungen und auch in den Beobachtungen ist noch unsicher, doch sind bestimmte Gesetzmäßigkeiten bereits so klar erkennbar, daß eine weitere Ausdehnung dieser Arbeiten lohnend sein könnte. In erster Linie soll die Bindefestigkeit und Wanderungsfähigkeit anderer Radikale in dieser Körpergruppe untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Bezüglich der allgemeinen Arbeitsweisen sei auf die frühere Mitteilung und die Dissertation des einen von uns[1]) verwiesen; in dieser finden sich auch genauere Angaben über einzelne Versuche.

I. Umlagerung des Acetats vom 2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenol (1).

Das *Ausgangsmaterial* wurde, wie früher, durch Reduktion des o-Aceto- *as.* m-xylenols dargestellt und siedete bei 228—229°.

[1]) Marburg 1927.

Digitized by Google

Sein *Acetat* ist ein farbloses Öl vom Siedep. 242°.

0,0952 g Subst.: 0,2621 g CO_2, 0,0731 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 75,1	„ 8,6.

Die Friessche Verschiebung dauerte 7 Stunden. Bei der Aufarbeitung erhielt man in einer Ausbeute von 70 Proc. d. Th. ein hellgelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das sich in Laugen mit gelber Farbe löste und durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt wurde. Siedep.$_{12}$ 144—146°. Eine Analyse ergab, daß das Produkt isomer mit dem Ester war.

Mit Hydroxylamin lieferte die Substanz 2 Oxime, die man durch fraktioniertes Ausspritzen mit Wasser aus der methylalkoholischen Lösung trennte. Das schwerer lösliche, in größerer Menge entstandene *Oxim* des *6-Aceto-2,4-dimethyl-3-äthyl-phenols* (9) konnte durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol auf den konstanten Schmelzp. 157,5° bis 158,5° gebracht werden.

0,0847 g Subst.: 5,3 ccm N (23°, 747 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$	Ber.	N 6,8	Gef. N 6,9.

Durch Verseifen mit Salzsäure wurde das zugehörige *Oxyketon* (9) gewonnen, das nach der Destillation — Siedepunkt$_{11}$ 153—155° — erstarrte und aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Feine, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 52—53°. Löst sich in verdünnten Laugen mäßig leicht, mit gelber Farbe, auf und färbt sich mit Eisenchlorid blau.

0,0975 g Subst.: 0,2682 g CO_2, 0,0740 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 75,0	„ 8,5.

Das *p-Nitrophenyl-hydrazon* bildet gelbe Nädelchen, schmilzt bei 212—214° und ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Das *Semicarbazon*, ein schwach gelbliches Pulver, schmilzt bei 235—236°.

0,0767 g Subst.: 11,6 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N_3$	Ber.	N 16,9	Gef. N 17,1.

Aus 4,5 g des Oxyketons erhielt man durch Reduktion 3 g = 72 Proc. d. Th.

2,4-Dimethyl-3,6-diäthyl-phenol (12). Feine, weiße Nädel-

Digitized by Google

chen aus Petroläther. Schmelzp. 59,5—60,5°. Siedep. 250° bis 252°. Löst sich farblos in Alkalien; gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,0858 g Subst.: 0,2534 g CO_2, 0,0779 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O$	Ber.	C 80,8	H 10,2
	Gef.	„ 80,6	„ 10,2.

Das in geringerer Menge entstandene *Oxim* konnte nicht völlig gereinigt werden; es kam aus Methylalkohol in feinen Nadeln heraus und schmolz zuletzt bei 115—116°.

0,0674 g Subst.: 4,1 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$	Ber. N 6,8	Gef. N 6,9.

Bei der Spaltung mit Salzsäure entstand ein Öl, das mit p-Nitrophenylhydrazin neben dem Hydrazon vom Schmelzp. 212—214° das Isomere vom Schmelzp. 179—183° lieferte. Die Substanz, die zum *4,5-Dimethyl-6-äthyl-2-aceto-phenol* (8) (s. unten) gehört, krystallisierte aus Methylalkohol in rotgelben, verfilzten Nädelchen.

Das *Semicarbazon* des Oxyketons 8 schmilzt bei 219—221° und kann aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Aufbau des 3,4-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenols (11).

3,4-Dimethyl-6-äthyl-phenol[1]) wurde mit Dimethylsulfat und Natronlauge in seinen *Methyläther* (14) verwandelt.[2]) Wasserhelles Öl vom Siedep. 218—220°.

0,1251 g Subst.: 0,3682 g CO_2, 0,1090 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O$	Ber.	C 80,4	H 9,8
	Gef.	„ 80,3	„ 9,8.

20 g des Äthers wurden in 80 ccm Schwefelkohlenstoff mit der $1^1/_2$ Mol. entsprechenden Menge Acetylchorid und 2 Mol. Aluminiumchlorid versetzt, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Nach 8stündigem Digerieren auf dem Wasserbad entwickelte sich keine Salzsäure mehr. Bei der Aufarbeitung ging mit Wasserdampf ein gelbes Öl über, das sich bei der Behandlung mit Claisenscher Lauge und Petroläther zum größten Teil in der Lauge löste. Die petrolätherische Schicht hinterließ beim Verdunsten im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial. Aus der Lauge schied sich beim An-

[1]) A. 447, 177 (1926).

[2]) Sämtliche, in dieser Arbeit beschriebenen Methyläther wurden auf die gleiche Weise gewonnen.

Digitized by Google

säuern das *2-Aceto-3,4-dimethyl-6-äthyl-phenol* (6) ölig ab. Ausbeute: 50 Proc. d. Th. an reinem Produkt. Gelbes Öl vom Siedep.$_{11}$ 143—145°. Mit Eisenchlorid tiefe Blaufärbung. Löst sich leicht in Laugen mit gelber Farbe.

0,1246 g Subst.: 0,3435 g CO_2, 0,0974 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 75,2	„ 8,7.

Das *Oxim* bildet sich leicht und krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, weißen Nädelchen. Schmelzp. 153—154°.

0,0356 g Subst.: 2,05 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$	Ber. N 6,8	Gef. N 6,6.

Das *p-Nitrophenylhydraxon* entsteht ziemlich schwer. Kleine, flache, gelbe Tafeln aus viel Alkohol. Schmelzp. 251—253°. Schwer löslich.

0,0310 g Subst.: 3,55 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{18}H_{21}O_3N_3$	Ber. N 12,8	Gef. N 13,1.

Beim Kochen des Oxyketons mit Bromwasserstoff und Eisessig wurde das bei 51° schmelzende *3,4-Dimethyl-6-äthyl-phenol* glatt zurückgewonnen.

6,5 g Oxyketon lieferten bei der Reduktion 4 g *3,4-Dimethyl-2,6-diäthylphenol* (11). Es ging bei 246—248° als farbloses Öl über, erstarrte bald und krystallisierte aus Petroläther in verfilzten, feinen, weißen Nadeln. Schmelzpunkt 47—48°. In Alkali farblos löslich. Keine Färbung mit Eisenchlorid.

0,0948 g Subst.: 0,2816 g CO_2, 0,0885 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$	Ber.	C 80,8	H 10,2
	Gef.	„ 81,0	„ 10,4.

Aufbau des 2,3-Dimethyl-4,6-diäthyl-phenols (13).

Zunächst wurde das *vic. o-Xylenol* in seinen *Essigsäureester* (15) verwandelt. Farbloses Öl vom Siedep. 226—228°.

0,1049 g Subst.: 0,2802 g CO_2, 0,0680 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber.	C 73,1	H 7,4
	Gef.	„ 72,8	„ 7,3.

12 g des Esters behandelte man mit Aluminiumchlorid in der für die Gewinnung von *para*-Derivaten geeigneten Weise. Trotzdem bildete sich fast nur *ortho*-Derivat, das

Digitized by Google

6-Aceto-2,3-dimethyl-phenol (16), das als hellgelbes Öl mit den Wasserdämpfen überging. Ausbeute: 7 g = 60 Proc. d. Th. Siedep.$_{12}$ 122—124°. Färbt sich mit Eisenchlorid tief blauviolett. Gibt mit Natronlauge ein schwer lösliches Salz, das sich beim Verdünnen mit gelber Farbe auflöst.

0,1470 g Subst.: 0,3949 g CO_2, 0,0986 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber.	C 73,1	H 7,4
	Gef.	„ 73,3	„ 7,5.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* krystallisiert aus Alkohol in feinen, roten Nädelchen und schmilzt bei 216—218°.

0,0500 g Subst.: 6,3 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 14,1 Gef. N 14,2.

Durch Abspaltung der Acetylgruppe mit Eisessig und Bromwasserstoff erhielt man *vic. o-Xylenol* zurück, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Aus 6 g des Oxyketons gewann man nach Clemmensen 3,3 g *2,3-Dimethyl-6-äthyl-phenol* (17). Feine, verfilzte Nädelchen aus Petroläther. Schmelzp. 53—54°. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,1224 g Subst.: 0,3583 g CO_2, 0,1040 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 80,0	H 9,4
	Gef.	„ 79,8	„ 9,5.

Der *Methyläther* (18) des Phenols ist ein farbloses Öl vom Siedep. 216—218°.

0,1136 g Subst.: 0,3342 g CO_2, 0,0988 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$	Ber.	C 80,4	H 9,8
	Gef.	„ 80,2	„ 9,7.

Aus 6 g des Äthers, 5 g Acetylchlorid und 10 g Aluminiumchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff erhielt man 3,2 g *2,3-Dimethyl-6-äthyl-4-aceto-phenyl-methyläther* (19). Mit Wasserdämpfen flüchtiges, farbloses Öl. Siedep.$_{12}$ 138—140°.

0,1195 g Subst.: 0,3306 g CO_2, 0,0911 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber.	C 75,7	H 8,8
	Gef.	„ 75,5	„ 8,5.

Die Reduktion des Oxyketons (3 g) gab 1,3 g = 50 Proc. d. Th. des *2,3-Dimethyl-4,6-diäthyl-phenyl-methyläthers* (20). Farbloses Öl vom Siedep. 234—236°.

0,1088 g Subst.: 0,3228 g CO_2, 0,1020 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O$	Ber.	C 81,2	H 10,5
	Gef.	„ 80,9	„ 10,5.

Digitized by Google

Durch Verseifung mit Bromwasserstoff und Eisessig erhielt man aus 1 g des Äthers 0,5 g des *freien Phenols* (13). Fast farbloses Öl vom Siedep. 244—246°, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Keine Färbung mit Eisenchlorid.

0,1288 g Subst.: 0,3810 g CO_2, 0,1153 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$	Ber.	C 80,8	H 10,2
	Gef.	„ 80,7	„ 10,0.

Umlagerung des Acetats vom 3,4-Dimethyl-6-äthylphenol (21).

Der genannte *Essigester* (21) ist ein farbloses Öl vom Siedep. 247° bis 249°.

0,1187 g Subst.: 0,3250 g CO_2, 0,0908 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 74,7	„ 8,6.

Die Verschiebung dauerte $6^1/_2$ Stunden. Mit Wasserdampf ging ein gelbes Öl über, das unscharf bei etwa 145—147° unter 12 mm Druck siedete und durch fraktionierte Destillation nicht in seine Bestandteile zerlegt werden konnte. Eine Verbrennung stimmte auf die Formel $C_{12}H_{16}O_2$.

Mit *p-Nitrophenylhydrazin* entstanden zwei Körper, von denen der eine kleine, gelbe Täfelchen bildete, in Alkohol schwer löslich war, leicht auf den Schmelzpunkt des p-Nitrophenylhydrazons vom *2-Aceto-3,4-dimethyl-6-äthyl-phenol* (6) gebracht werden konnte und die Mischprobe mit ihm aushielt. Aus der Mutterlauge gewann man ein rotgelbes, in Alkohol leicht lösliches Hydrazon, dessen Schmelzpunkt bei 183° konstant wurde. Wie bereits im allgemeinen Teil gesagt wurde, erwies sich diese Verbindung identisch mit dem p-Nitrophenylhydrazon des als zweites Verschiebungsprodukt aus dem 2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenyl-acetat entstandenen *2-Aceto-4,5-dimethyl-6-äthyl-phenols* (8).

Bei der Reduktion des Gemischs der Oxyketone entstand glatt als einziges Produkt das *4,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenol* vom Schmelzpunkt 47—48° (11).

Friedel-Craftssche Reaktion mit 2,4-Dimethyl-6-äthylphenyl-methyläther[1]) (22).

Die Reaktion verlief recht träge und blieb unvollkommen, denn bei der Aufarbeitung wurde viel Ausgangsmaterial zurückgewonnen; auch ein wenig von dem zugehörigen Phenol war durch Verseifung entstanden. Das eigentliche Reaktionsprodukt stellte eine halbfeste gelbe Masse dar, die unter 15 mm Druck bei 178—182° siedete und,

[1]) Der Äther ist ein farbloses Öl vom Siedep. 210—211°.

Digitized by Google

wie sich bei der Reduktion erwies, zum allergrößten Teil aus *2,4-Dimethyl-6-äthyl-3-aceto-phenol* (24) bestand. Ob es auch geringe Mengen des isomeren Oxyketons 23 enthielt, ließ sich nicht feststellen. In Laugen löste sich die Substanz mit schwach gelber Farbe und gab keine Färbung mit Eisenchlorid.

Als man mit Phosphorsäure die Acetylgruppe aus dem Körper abspaltete, erhielt man ein Öl, das durch sein bei 113° schmelzendes Phenylurethan als zurückgebildetes *2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenol* identifiziert wurde.

Die *Reduktion* des Oxyketons führte zum *2,4-Dimethyl-3,6-diäthyl-phenol* (12), das an seinem Schmelzp. 59,5—60,5° und dem gleichen Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat erkannt wurde.

Umlagerung des Acetats vom 2,4-Dimethyl-5-äthyl-phenol (26).

Aus dem 2,4-Dimethyl-5-aceto-phenol[1]) gewann man nach Clemmensen in befriedigender Ausbeute das *2,4-Dimethyl-5-äthyl-phenol* (28). Feine, verfilzte, weiße Nadeln aus Petroläther. Schmelzpunkt 39—40°. Siedep. 242—244°. Leicht löslich. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

0,1080 g Subst.: 0,3171 g CO_2, 0,0940 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 79,9	H 9,4
	Gef.	„ 80,1	„ 9,7.

Der *Essigsäureester* (26) dieses Phenols ist ein farbloses Öl, das bei 254—256° siedet.

0,1116 Subst.: 0,3063 g CO_2, 0,0829 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 74,9	„ 8,3.

8 g des Esters erhitzte man mit Aluminiumchlorid rasch auf 130° bis 140° und hielt das Gemisch 6 Stunden auf dieser Temperatur. Mit Wasserdampf gingen 6 g eines hellgelben Öls über, das sich durch seinen unscharfen Siedepunkt — 150—164° unter 15 mm Druck — als Gemisch zu erkennen gab. Man behandelte es mit Hydroxylamin und trennte die entstandenen *Oxime* durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol. In geringer Menge erhielt man ein Oxim, das in nicht ganz reinem Zustand bei 120—125° schmolz und beim Kochen mit Salzsäure eine *Base* lieferte, die als Benzoylderivat isoliert wurde. Danach mußte dieses Oxim zum *2,4-Dimethyl-5-äthyl-6-aceto-phenol* (27) gehören. Das Hauptprodukt der Oximierung war eine Verbindung, die bei 157,5—158,5° schmolz und durch Mischprobe als identisch mit dem Oxim des *2,4-Dimethyl-3-äthyl-6-acetophenols* (9) erwiesen wurde.

[1]) Wird an anderer Stelle beschrieben werden

Digitized by Google

Beim Kochen des hochschmelzenden Oxims entstand, wie früher, keine Base, sondern das ebengenannte, bei 52—53° schmelzende *Oxyketon* in reinem Zustand.

Die Spaltung dieser Substanz durch Phosphorsäure führte in schlechter Ausbeute zum *2,4-Dimethyl-3-äthyl-phenol* (29). Feine, seidige Nadeln aus Petroläther. Schmelzp. 70—71°. Leicht löslich. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

0,0895 g Subst.: 0,2613 g CO_2, 0,0758 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 79,9	H 9,4
	Gef.	„ 79,6	„ 9,5.

II. Umlagerung des Acetats vom 2,6-Dimethyl-4-äthyl-phenol (2).

Bei dem ersten Versuch zur Darstellung des Ausgangsmaterials fügte man zu einer stark gekühlten Lösung von 24 g 2-Methyl-4-äthyl-phenyl-methyläther und 42 ccm wasserfreier Blausäure in 240 g Benzol langsam 60 g Aluminiumchlorid und leitete dann $7^1/_2$ Stunden trocknen Chlorwasserstoff ein, wobei man zum Schluß auf 40° erwärmte. Bei der Aufarbeitung erhielt man ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das über die Bisulfitverbindung gereinigt und dann durch Behandlung mit Claisenscher Lauge und Petroläther in einen — großen — alkaliunlöslichen und einen — kleinen — alkalilöslichen Teil zerlegt wurde. Die Analyse des Hauptproduktes stimmte nicht zu der für den Körper angenommenen Konstitution, sondern auf die Formel $C_9H_{10}O_2$. Entsprechend bewiesen mehrfache Verbrennungen der durch Reduktion und Verseifung aus dem Aldehyd erhaltenen Verbindung, daß sie ein Xylenol war. Durch sein bei 38° bis 39° schmelzendes Benzoat[1]) wurde es als *as. m-Xylenol* identifiziert. Demnach war der ursprüngliche Körper der bereits bekannte *3-Methyl-4-methoxy-benzaldehyd*[2]) (30).

Das alkalilösliche Nebenprodukt erwies sich als der gesuchte *2-Oxy-3-methyl-5-äthyl-benzaldehyd* (29a). Er ist ein gelbes Öl, das unter 12 mm Druck bei 120—122° siedet,

[1]) Béhal u. Chouy, Bl. [3] **11**, 603 (1894).
[2]) Gattermann u. Frenzel, A. **357**, 355 (1907).

Digitized by Google

von Laugen mit lebhaft gelber Farbe aufgenommen wird und mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung gibt.

0,1222 g Subst.: 0,3280 g CO_2, 0,0790 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber.	C 73,1	H 7,4
	Gef.	„ 73,2	„ 7,2.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* krystallisiert aus Alkohol in kleinen, verwachsenen, roten Prismen und schmilzt bei 167—169°.

Bei der zweiten Versuchsreihe verwandelte man zunächst *vic. m-Xylenol* in seinen *Essigsäureester*. Farbloses Öl vom Siedep. 214—216°.

0,1455 g Subst.: 0,3888 g CO_2, 0,0951 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber.	C 73,1	H 7,4
	Gef.	„ 72,9	„ 7,3.

8 g des Esters wurden unter milden Bedingungen nach Fries behandelt, d. h. man ließ das Gemisch von Ester und Aluminiumchlorid erst in der Kälte stehen und erhitzte es dann langsam auf 120°. Die Reaktion setzte ziemlich träge ein und war nach 6 Stunden beendet. Mit Wasserdampf gingen nur wenige Tropfen eines Öles über, das als durch Verseifung entstandenes *vic. m-Xylenol* erkannt wurde. Das Hauptprodukt, das *2,6-Dimethyl-4-acetophenol* (32), blieb fest im Kolben zurück und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Flache, weiße Täfelchen vom Schmelzp. 150—151°. Gibt ein schwer lösliches Natriumsalz. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Ausbeute: 6,5 g.

0,1204 g Subst.: 0,3226 g CO_2, 0,0780 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber.	C 73,1	H 7,4
	Gef.	„ 73,1	„ 7,3.

Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig wurde *vic. m-Xylenol* zurückgebildet.

6 g Oxyketon lieferten bei der Reduktion 2,5 g *2,6-Dimethyl-4-äthyl-phenol* (2). Feine, weiße Nädelchen aus Petroläther. Schmelzp. 36—37°. Siedep. 228—230°. Keine Färbung mit Eisenchlorid.

0,0342 g Subst.: 0,1001 g CO_2, 0,0280 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 80,0	H 9,4
	Gef.	„ 79,8	„ 9,2.

Digitized by Google

Das *Acetat* (31) ist ein farbloses Öl vom Siedep. 245° bis 247°.

0,1210 g Subst.: 0,3318 g CO_2, 0,0918 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 74,8	„ 8,5.

Die Friessche Verschiebung wurde mit 2 g Ester ausgeführt und war nach 5 Stunden vollendet. Da auch *para*-Oxyketone etwas mit Wasserdämpfen flüchtig sind, ging bei längerem Durchleiten von Dampf schließlich die gesamte geringe Menge des Reaktionsproduktes über. Nach einer Destillation im Vakuum erstarrte ein Teil des Öles. Die abgesaugte Masse schmolz roh bei 139—140°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 148° bis 151° und zeigte in Mischung mit dem oben beschriebenen *p-Aceto-vic. m-Xylenol* keine Depression des Schmelzpunktes. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug ungefähr 50 Proc. d. Th., jedoch war die ursprünglich entstandene Menge sicher noch beträchtlich höher.

Das von der Hauptmenge des *para*-Ketons befreite Öl, das alle Eigenschaften eines *ortho*-Oxyketons zeigte, wurde zur Reinigung nochmals mit Wasserdampf übergetrieben. Unter 12 mm Druck siedete es bei 145—147° und erstarrte nach längerem Stehen zu büschelförmigen Nadeln, die, auf Ton abgepreßt, bei 48—50° schmolzen. Ein Gemisch mit einer Probe des *2,4-Dimethyl-3-äthyl-6-aceto-phenols* (9) vom Schmelzp. 52—53° schmolz bei 48—52°, beide Substanzen waren also identisch.

III. Umlagerung des Acetats vom 4-Methyl-2,6-diäthyl-phenol (3).

Das in der Überschrift genannte *Phenol* (3) gewann man durch Reduktion des bekannten 4-Methyl-2-äthyl-6-aceto-phenols,[1]) Feine, weiße Nadeln aus Petroläther. Schmelzp. 48—48,5°. Siedep. 229—230°. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,0896 g Subst.: 0,2639 g CO_2, 0,0799 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$	Ber.	C 80,4	H 9,8
	Gef.	„ 80,3	„ 10,0.

[1]) A. 447, 194 (1926).

Digitized by Google

Das *Benzoat* krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln aus, schmilzt bei 103—103,5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0874 g Subst.: 0,2576 g CO_2, 0,0582 g H_2O.

$C_{16}H_{20}O_2$	Ber.	C 80,6	H 7,5
	Gef.	„ 80,4	„ 7,5.

Das *Acetat* (33) ist ein schwach gelbes Öl vom Siedep. 242—243°.

0,1061 g Subst.: 0,2937 g CO_2, 0,0862 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber.	C 75,7	H 8,8
	Gef.	„ 75,5	„ 9,1.

Zur Friesschen Verschiebung wurden 37 g des Essigsäureesters verwendet. Die Reaktion war nach 5 Stunden beendet. Mit Wasserdampf ging das *4-Methyl-2,3-diäthyl-6-aceto-phenol* (34) als gelbes Öl über und siedete unter 12 mm Druck konstant bei 136—137°. Ausbeute: 60 Proc. d. Th. Das Natriumsalz ist in überschüssiger Lauge schwer löslich. Mit Eisenchlorid tiefe Blaufärbung.

0,1082 g Subst.: 0,3016 g CO_2, 0,0870 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber.	C 75,7	H 8,8
	Gef.	„ 76,0	„ 9,0.

Das *Semicarbazon* krystallisiert aus viel Alkohol in feinen Nädelchen und schmilzt bei 228—229°.

0,0856 g Subst.: 12,5 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{14}H_{21}O_2N_3$ Ber. N 16,0 Gef. N 16,3.

Das *Oxim* blieb anfangs ölig, wurde beim Verreiben mit Benzol fest und konnte dann aus Ligroin (Siedep. 60—70°) umkrystallisiert werden, doch erlaubte die geringe Menge keine völlige Reinigung. Der zuletzt beobachtete Schmelzpunkt lag bei 108—109°.

0,0676 g Subst.: 4,1 ccm N (24°, 747 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,6.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* ist in den meisten Mitteln schwer löslich, in Alkohol und Eisessig mäßig. Kleine, derbe, rotgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 254—256°.

0,0270 g Subst.: 3,0 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{19}H_{23}O_3N_3$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,3.

2,5 g Oxyketon lieferten bei der Reduktion 1,5 g *4-Methyl-2,3,6-triäthyl-phenol* (36). Schwach gelbes Öl vom Siedepunkt 242—244°. Wird von wäßriger Natronlauge schwer aufgenommen. Keine Färbung mit Eisenchlorid.

Digitized by Google

0,1015 g Subst.: 0,3009 g CO_2, 0,0960 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O$	Ber.	C 81,2	H 10,5
	Gef.	„ 80,9	„ 10,6.

Aufbau des 3-Methyl-2,4,6-triäthyl-phenols (37).

Der *Methyläther* des bekannten *3-Methyl-6-äthyl-phenols* ist ein farbloses Öl vom Siedep. 200°.

0,1074 g Subst.: 0,3136 g CO_2, 0,0898 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 79,9	H 9,4
	Gef.	„ 79,6	„ 9,4.

Mit 23 g dieses Äthers, 15 g Acetylchlorid und 20 g Aluminiumchlorid in 80 ccm Schwefelkohlenstoff wurde eine Friedel-Craftssche Synthese ausgeführt. In einer Ausbeute von 80 Proc. d. Th. erhielt man ein mit Wasserdämpfen flüchtiges gelbes Öl, das man in Petroläther mit Claisenscher Lauge behandelte. Ein sehr geringer Teil erwies sich als alkalilöslich und gab mit Eisenchlorid eine starke blau-violette Färbung, war also ein *ortho*-Oxyketon. Der Körper, der unter 12 mm Druck bei 137—138° siedete, war vielleicht das *3-Methyl-6-äthyl-2-accto-phenol*, doch erlaubte die kleine Substanzmenge keine nähere Untersuchung. Das Hauptprodukt, der gesuchte *3-Methyl-6-äthyl-4-accto-phenyl-methyl-äther* (38) blieb beim Verdunsten des Petroläthers ölig zurück, siedete unter 12 mm Druck bei 139—140° und erstarrte nach längerem Stehen zu derben, weißen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 29—30° schmolzen.

0,1273 g Subst.: 0,3512 g CO_2, 0,0904 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 75,2	„ 7,9.

Als man den Körper mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig kochte, erhielt man nicht das freie Oxyketon, sondern ein Phenol vom Schmelzp. 44°, das sich durch Mischschmelzpunkt als *3-Methyl-6-äthyl-phenol*[1]) erwies. Bei der Verseifung war also gleichzeitig die Acetylgruppe abgespaltet worden.

Man *reduzierte* daher zunächst den Äther des Oxyketons und *verseifte* den entstandenen Phenoläther. Der *3-Methyl-4,6-diäthyl-phenyl-methyl-äther* (39) entstand in einer Ausbeute von 75 Proc. d. Th. Farbloses Öl vom Siedep. 222—224°.

0,1014 g Subst.: 0,2991 g CO_3, 0,0931 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$	Ber.	C 80,8	H 10,2
	Gef.	„ 80,4	„ 10,3.

Das freie *Phenol* ist ein farbloses Öl, das durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Siedep. 247—249°.

[1]) A. **447**, 178 (1926).

Digitized by Google

0,1049 g Subst.: 0,3080 g CO_2, 0,0912 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$	Ber.	C 80,4	H 9,8
	Gef.	„ 80,1	„ 9,7.

Das *Acetat*[1]) ist ein farbloses Öl vom Siedep. 258—260°.

0,1153 g Subst.: 0,3188 g CO_2, 0,0892 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber.	C 75,7	H 8,8
	Gef.	„ 75,9	„ 8,7.

---

[1]) Eine Friessche Verschiebung, die mit 3,2 g Ester ausgeführt wurde und 5 Stunden dauerte, lieferte ein mit Wasserdämpfen flüchtiges gelbes Öl, das unter 11 mm Druck bei 143—145° siedete, von Laugen schwer aufgenommen wurde und sich mit Eisenchlorid tiefblau färbte. Die Ausbeute betrug 65 Proc. d. Th.

Das Produkt lieferte zwei *p-Nitrophenylhydrazone*, die durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol einigermaßen voneinander getrennt werden konnten. Das leicht lösliche bildete kleine, rote Krystalle vom Schmelzp. 170—172°; das schwer lösliche war ein gelbes Pulver vom Schmelzp. 246—249°. Ein Gemisch dieser Substanz mit dem bei 254—258° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon des *4-Methyl-2,3-diäthyl-6-aceto-phenols* (34) schmolz unscharf zwischen 246° und 247° zusammen und war bei etwa 250° klar geschmolzen. Beide Präparate waren daher sehr wahrscheinlich identisch.

Das niedriger schmelzende Hydrazon erwies sich bei der Analyse als ein Isomeres.

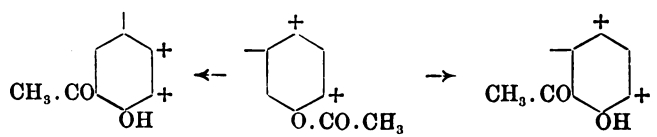
0,0632 g Subst.: 7,1 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{19}H_{23}O_3N_3$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,5.

Um die Struktur dieses Hydrazons festzustellen, verwandelte man einen Teil des Ketongemisches in die Oxime und kochte das erhaltene Produkt ohne weitere Reinigung mit Salzsäure (1 : 1). Neben zurückgebildetem Keton war eine *Base* entstanden, die in Form ihres Benzoylderivates abgeschieden wurde. Das beweist, daß in einem der beiden Ketone neben dem Säurerest ein Alkyl steht. Das zurückgewonnene Keton lieferte das hochschmelzende Nitrophenylhydrazon in nicht ganz reinem Zustand. Das niedrigschmelzende Isomere trat nicht mehr auf; es mußte also zu dem Oxyketon gehören, dessen Oxim die Beckmannsche Umlagerung erlitten hatte.

Aus alledem folgt, daß die Umlagerung wahrscheinlich nach folgendem Schema verlaufen war:

34



Digitized by Google

Das *Phenylurethan* krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, weißen Nädelchen, schmilzt bei 109—110° und ist in Äther leicht löslich.

10 g des Methyl-diäthyl-phenyl-methyl-äthers, 6 g Acetylchlorid und 10 g Aluminiumchlorid wurden in 40 ccm Schwefelkohlenstoff zur Umsetzung gebracht. Das gesamte Reaktionsprodukt ging mit Wasserdampf als hellgelbes Öl über. Durch Behandlung mit Claisenscher Lauge entzog man ihm das durch Verdrängung und Abspaltung des *ortho*-ständigen Äthyls entstandene *3-Methyl-4-äthyl-6-acetophenol* (44) (vgl. unten), das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Durch Eindunsten der petrolätherischen Schicht gewann man 3,5 g des gewünschten *3-Methyl-4,6-diäthyl-2-aceto-phenyl-methyläthers* (40). Schwach gelb gefärbtes Öl vom Siedep.$_{11}$ 146—148°.

0,1074 g Subst.: 0,3007 g CO_2, 0,0856 g H_2O. — 0,1211 g Subst.: 0,3382 g CO_2, 0,0988 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$	Ber.	C 76,3	H 9,2
	Gef.	„ 76,4, 76,2	„ 8,9, 9,1.

Es gelang nicht, ein *p-Nitrophenylhydrazon* von der Substanz zu erhalten. Das *Oxim* blieb ölig; bei der Spaltung durch Salzsäure entstand eine *Base*, die als solche an der Bildung eines Benzoylderivats erkannt wurde.

3 g des Äthers wurden reduziert. Man erhielt 1,2 g eines farblosen Öls, das bei 252—254° siedete und den *Methyläther* des *3-Methyl-2,4,6-triäthyl-phenols* (41) darstellte.

0,1002 g Subst.: 0,2995 g CO_2, 0,0963 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O$	Ber.	C 81,5	H 10,8
	Gef.	„ 81,5	„ 10,8.

Bei der Verseifung mit Aluminiumchlorid entstand das *freie Phenol* (37), ein farbloses Öl, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Siedep. 256—258°. Gibt ein schwerlösliches Natriumsalz. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Aufbau des 3-Methyl-4,6-diäthyl-phenols (45).

Aus 22 g 3-Methyl-4-aceto-phenol erhielt man nach Clemmensen 18 g *3-Methyl-4-äthyl-phenol* (42). Farbloses Öl vom Siedep. 228—230°. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,1447 g Subst.: 0,4197 g CO_2, 0,1174 g H_2O.

$C_9H_{12}O$	Ber.	C 79,4	H 8,9
	Gef.	„ 79,1	„ 9,1.

Digitized by Google

Der *Essigester* (43) ist ein farbloses Öl vom Siedep. 239—240°.

0,1002 g Subst.: 0,2716 g CO_2, 0,0714 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber.	C 74,1	H 7,9
	Gef.	„ 73,9	„ 8,0.

Bei der Verschiebung, die $4^1/_2$ Stunden dauerte, entstanden 12 g = 70 Proc. d. Th. des mit Wasserdämpfen flüchtigen *3-Methyl-4-äthyl-6-aceto-phenols* (44). Kurze, dicke, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 94—95°. Mit gelber Farbe in Laugen löslich. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid.

0,1180 g Subst.: 0,3205 g CO_2, 0,0840 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber.	C 74,1	H 7,9
	Gef.	„ 74,1	„ 8,0.

Aus dem Oxyketon gewann man nach Clemmensen in einer Ausbeute von 60 Proc. d. Th. das *3-Methyl-4,6-diäthyl-phenol* (45) vom Siedep. 247—249°. Seine Identität mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat wurde durch das gleiche, bei 109—110° schmelzende *Phenylurethan* bewiesen.

IV. Umlagerung des Acetats vom 2-Methyl-4,6-diäthyl-phenol (4).

Man stellte zunächst durch Reduktion des 2-Methyl-4-aceto-phenols das bereits von Clemmensen[1]) auf gleiche Weise gewonnene *2-Methyl-4-äthyl-phenol* dar und charakterisierte das ölige, bei 220—222° siedende Phenol durch das *Benzoat*. Derbe, würfelförmige Krystalle aus Petroläther. Schmelzp. 47—49°.

0,1217 g Subst.: 0,3560 g CO_2, 0,0725 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$	Ber.	C 80,0	H 6,7
	Gef.	„ 79,8	„ 6,7.

Das *Acetat* ist ein farbloses Öl vom Siedep. 238—240°.

0,1228 g Subst.: 0,3322 g CO_2, 0,0858 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber.	C 74,1	H 7,9
	Gef.	„ 73,8	„ 7,8.

30 g dieses Esters wurden 6 Stunden mit Aluminiumchlorid erhitzt. In einer Ausbeute von 77 Proc. d. Th. wurde das mit Wasserdämpfen flüchtige *2-Methyl-4-äthyl-6-aceto-phenol* gewonnen. Gelbes Öl vom Siedep.$_{11}$ 129—131°. Löst sich in Laugen mit gelber Farbe und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

0,1016 g Subst.: 0,2771 g CO_2, 0,0695 g H_2O.

---

[1]) B. 47, 54 (1914).

Digitized by Google

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,1	H 7,9
	Gef. „ 74,4	„ 7,7.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* krystallisiert aus Alkohol in feinen, verfilzten, roten Nädelchen und schmilzt bei 196—198°.

0,1090 g Subst.: 13,1 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 13,4 Gef. N 13,6.

Durch Reduktion von 22 g des Oxyketons erhielt man 13 g = 65 Proc. d. Th. *2-Methyl-4,6-diäthyl-phenol* (4). Farbloses Öl vom Siedepunkt 234—236°.

0,1349 g Subst.: 0,3963 g CO_2, 0,1155 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$	Ber. C 80,4	H 9,8
	Gef. „ 80,1	„ 9,6.

Das *Acetat* (46) ist gleichfalls ein farbloses Öl und siedet bei 250—252°.

0,1057 g Subst.: 0,2938 g CO_2, 0,0822 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber. C 75,7	H 8,8
	Gef. „ 75,8	„ 8,7.

Zur Umlagerung wurden 11 g des Esters 7 Stunden mit Aluminiumchlorid erhitzt. Bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser schied sich das gebildete *2-Methyl-3,4-diäthyl-6-aceto-phenol* (47) fest ab, wurde aber trotzdem durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Derbe, weiße Nadeln aus Petroläther. Schmelzp. 50—51°. Wird von wäßriger Natronlauge schwer aufgenommen. Färbt sich mit Eisenchlorid tiefblau.

0,1366 g Subst.: 0,3780 g CO_2, 0,1052 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber. C 75,7	H 8,8
	Gef. „ 75,5	„ 8,6.

Das *Oxim* krystallisiert aus Ligroin (Siedep. 70—90°) in feinen Nadeln und schmilzt bei 125—126°.

0,0834 g Subst.: 4,65 ccm N (13°, 755 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,5.

Kochende Salzsäure verseift das Oxim ohne Bildung einer Base. Das *p-Nitrophenylhydrazon* krystallisiert aus Alkohol in feinen, roten Nadeln. Schmelzp. 187—190°.

Durch Reduktion des Oxyketons entstand das *2-Methyl-3,4,6-triäthyl-phenol* (48). Feine, verfilzte, weiße Nadeln aus Petroläther. Schmelzp. 28—29°. Siedep. 252°.

Digitized by Google

0,0293 g Subst.: 0,0868 g CO_2, 0,0269 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O$	Ber.	C 81,2	H 10,5
	Gef.	„ 80,8	„ 10,3.

V. Umlagerung vom Acetat des 2,4,6-Triäthylphenols (5).

Bei der Darstellung des *p-Aceto-phenols* durch Umlagerung von Phenylacetat erhielten wir neben dem o-Oxyketon das *para*-Derivat in einer Ausbeute von etwa 50 Proc. d. Th. Ließen wir dagegen nach einer von Wha[1]) zur Darstellung ähnlicher Ketone benutzten Methode Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Phenol in Nitrobenzol einwirken, so betrug die Ausbeute 70 Proc. d. Th.

Der *Essigester* des durch Reduktion aus dem Keton gewonnenen *p-Äthyl-phenols* wurde zur Umlagerung $6^1/_2$ Stunden mit Aluminiumchlorid erhitzt. Das mit Wasserdampf flüchtige *2-Aceto-4-äthyl-phenol* (49) wurde in einer Ausbeute von 70 Proc. d. Th. gewonnen. Hellgelbes Öl vom Siedep.$_{12}$ 119—121°. Löst sich in Laugen mit gelber Farbe. Wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

0,1152 g Subst.: 0,3101 g CO_2, 0,0779 g H_4O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber.	C 73,1	H 7,4
	Gef.	„ 73,4	„ 7,6.

Das *Oxim* schied sich aus Schwerbenzin in licht-bräunlichen, feinen Nädelchen aus. Schmelzp. 118—119°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0806 g Subst.: 5,6 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ Ber. N 7,8 Gef. N 7,7.

Das *2,4-Diäthyl-phenol* (50) entstand aus dem Oxyketon in einer Ausbeute von 80 Proc. d. Th. Farbloses Öl vom Siedep. 228—230°. Mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1194 g Subst.: 0,3489 g CO_2, 0,1033 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 79,9	H 9,4
	Gef.	„ 79,7	„ 9,7.

Das *Phenylurethan* bildete sich schlecht. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin (Siedep. 70—90°) schmolz es bei 96—99°.

0,0316 g Subst.: 1,55 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$ Ber. N 5,2 Gef. N 5,5.

[1]) Dissert., Kiel 1926.

Digitized by Google

Das *Acetat* ist ein farbloses Öl vom Siedep. 242—244°.

0,1127 g Subst.: 0,3110 g CO_2, 0,0855 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 75,3	„ 8,5.

15 g des Esters wurden $5^1/_2$ Stunden mit Aluminiumchlorid erhitzt. Es wurden 10 g = 67 Proc. d. Th. von dem mit Wasserdampf flüchtigen *2,4-Diäthyl-6-aceto-phenol* (51) gewonnen. Gelbes Öl vom Siedep.$_{12}$ 138—140°. Löst sich, mit gelber Farbe, nur wenig in Alkali. Tiefblaue Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,1288 g Subst.: 0,3540 g CO_2, 0,0985 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 75,0	„ 8,6.

Das *p-Nitrophenylhydraxon* ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, bildet rotgelbe, derbe Krystalle und schmilzt bei 136—138°.

0,1288 g Subst.: 15,05 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{18}H_{21}O_3N_3$	Ber.	N 12,8	Gef. N 13,0.

9 g des Oxyketons lieferten 5 g reines *2,4,6-Triäthylphenol* (15). Farbloses Öl vom Siedep. 244—246°. Wird von wäßrigen Laugen mäßig leicht aufgenommen. Ein festes Derivat wurde nicht erhalten. Die symmetrische Verteilung der Substituenten ergab sich daraus, daß der Körper in Eisessig mit Brom nicht reagiert und in 1-proc. Natronlauge mit Diazobenzolchlorid nicht kuppelt.

0,1122 g Subst.: 0,3314 g CO_2, 0,1009 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$	Ber.	C 80,8	H 10,2
	Gef.	„ 80,6	„ 10,1.

Der *Essigester* (52), ein farbloses Öl, siedet bei 260—262°.

0,1188 g Subst.: 0,3332 g CO_2, 0,0965 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$	Ber.	C 76,3	H 9,2
	Gef.	„ 76,5	„ 9,1.

Die Friessche Verschiebung war nach 6 Stunden beendet. Die Ausbeute an dem mit Wasserdampf übergetriebenen *2,3,4-Triäthyl-6-aceto-phenol* (53) betrug 65 Proc. d. Th. Gelbes Öl vom Siedep.$_{12}$ 153—155°, das nur schwer von wäßrigem Alkali, mit gelber Farbe, aufgenommen wird. Tiefe Blaufärbung mit Eisenchlorid.

Digitized by Google

0,1156 g Subst.: 0,3246 g CO_2, 0,0935 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$	Ber.	C 76,3	H 9,2
	Gef.	„ 76,6	„ 9,0.

Das *Oxim* war ein Öl. Bei der Spaltung durch Salzsäure entstand keine Base. Über die *p-Nitrophenylhydraxone* vgl. allgem. Teil.

VI. Umlagerung der Acetate von Dialkyl-phenolen.

Über die Umlagerung der Acetate des *vic. o-* und *m-Xylenols* ist bereits oben berichtet worden.

Hinzuzufügen ist nur, daß ein Parallelversuch mit *vic.* m-Xylenylacetat, bei dem der Ester mit Aluminiumchlorid sofort anf 130—140° erhitzt wurde, im wesentlichen wie der erste verlief. Wieder entstand fast ausschließlich das *para*-Oxyketon; nur Spuren eines Öls, das durch Eisenchlorid grünlich-blau gefärbt wurde, gingen mit Wasserdampf über.

Das *Acetat* des bereits bekannten *2-Methyl-6-äthyl-phenols*[1]) ist ein farbloses Öl vom Siedep. 220—222°.

0,1226 g Subst.: 0,3331 g CO_2, 0,0876 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber.	C 74,1	H 7,9
	Gef.	„ 74,1	„ 8,0.

Die Friessche Verschiebung, bei der sofort auf höhere Temperatur erhitzt wurde, dauerte 5 Stunden. Mit Wasserdampf ging in beträchtlicher Menge ein gelbes Öl über, das unter 12 mm Druck bei 130—132° siedete, durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt wurde und ein p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 191—195° lieferte. Ein Gemisch der Substanz mit reinem p-Nitrophenylhydrazon des *2-Methyl-4-äthyl-6-aceto-phenols* (Schmelzp. 196—198°) schmolz bei 192—197°. Das flüchtige Oxyketon war also das ebengenannte Phenol (57).

Das mit Wasserdampf nicht flüchtige normale Verschiebungsprodukt, das *2-Methyl-6-äthyl-4-aceto-phenol* (56), war zu etwa 50 Proc. d. Th. entstanden und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 95,5—96,5°. Im allgemeinen leicht löslich. Keine Färbung mit Eisenchlorid, jedoch in Laugen mit gelber Farbe löslich.

0,1737 g Subst.: 0,4709 g CO_2, 0,1187 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber.	C 74,1	H 7,9
	Gef.	„ 73,9	„ 7,6.

Um zu dem früher[2]) auf anderem Weg dargestellten *2,6-Diäthylphenol* bequemer zu gelangen, erhitzte man das Acetat des o-Äthylphenols mit Aluminiumchlorid, trieb aus dem Reaktionsgemisch das *2-Äthyl-6-aceto-phenol* mit Wasserdampf über und reduzierte es. Das genannte Oxyketon ist ein fast farbloses Öl, das bei 213° siedet und durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt wird.

[1]) A. 447, 180 (1926). [2]) B. 57, 1275 (1924).

Digitized by Google

0,1403 g Subst.: 0,3748 g CO_2, 0,0954 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber.	C 73,1	H 7,4
	Gef.	„ 72,9	„ 7,6.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol bei 213—217°.

Das *Acetylderivat* des Diäthyl-phenols ist ein wasserhelles Öl vom Siedep. 238—240°.

0,2077 g Subst.: 0,5690 g CO_2, 0,1501 g H_2O (Wolter).

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 74,7	„ 8,1.

Bei der Friesschen Verschiebung, die mit 6 g unter raschem Erhitzen ausgeführt wurde, erhielt man als Hauptprodukt in einer Ausbeute von etwa 60 Proc. d. Th. das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *2,6-Diäthyl-4-aceto-phenol.* Kleine, derbe, weiße Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 92—92,5°. Im allgemeinen leicht löslich. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Die Lösungen in Alkali sehen gelb aus.

0,1368 g Subst.: 0,3764 g CO_2, 0,1005 g H_2O (Wolter).

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,0
	Gef.	„ 75,0	„ 8,2.

Daneben waren geringe Mengen eines mit Wasserdampf flüchtigen Körpers entstanden, der mit Eisenchlorid eine Blaufärbung gab, also ein *ortho*-Oxyketon war. Seine Konstitution wurde nicht festgestellt.

Das *Acetat* des *sym. Diäthyl-phenols*[1]) ist gleichfalls ein farbloses Öl und siedet bei 250—251°. Die Verschiebung von 10 g des Esters, bei der gleichfalls sofort hoch erhitzt wurde, war nach 10 Stunden vollendet. Es war nur ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Produkt entstanden, das *3,5-Diäthyl-2-aceto-phenol.* Hellgelbes Öl vom Siedepunkt$_{12}$ 140°. Gibt ein schwer lösliches Natriumsalz und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

0,1061 g Subst.: 0,2914 g CO_2, 0,0836 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,0	H 8,4
	Gef.	„ 74,9	„ 8,8.

Als man die Substanz mit 84-proc. Phosphorsäure kochte, erhielt man in guter Ausbeute das bei 77° schmelzende *sym.* Diäthyl-phenol zurück.

[1]) Jannasch u. Rathjen, B. 32, 2392 (1899).

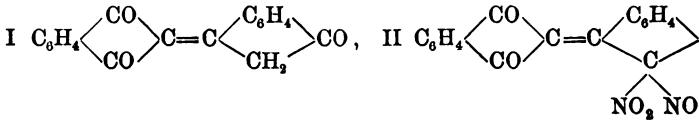
Digitized by Google

Über Dinitro-bindon und seine Spaltprodukte[1]);

von *W. Wislicenus* † und *H. Schlichenmaier.*

(Eingelaufen am 17. Januar 1928.)

Bei gelinder Nitrierung des von W. Wislicenus entdeckten *Bindons*[2]) (I) entsteht in einer Ausbeute von 40 bis 45 Proc. eine schön krystallisierende Dinitroverbindung. Die Stellung der beiden NO_2-Gruppen ging daraus hervor, daß die Einwirkung von Ammoniak und von alkoholischem kali zur Abspaltung von *Dinitromethan*-ammonium bzw. -kalium führte. Die beiden Nitrogruppen sind also gemäß II in die Methylengruppe eingetreten.



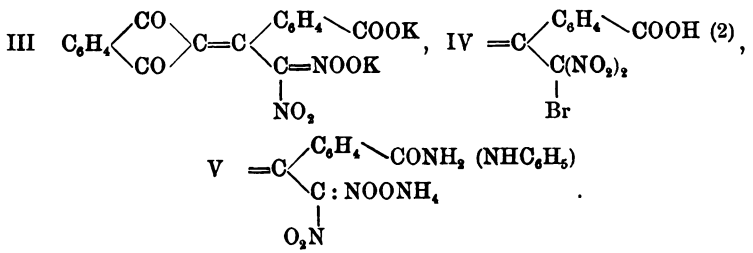
Dieses Dinitro-bindon ist nun ein ungemein reaktionsfähiger und interessanter Stoff. Gegen saure Agenzien ist er zwar sehr beständig, gegen alkalisch wirkende dagegen wie auch gegen Aminoverbindungen äußerst unbeständig. Er läßt sich in eine Fülle neuer Verbindungen umwandeln, welche selbst wieder bis zu einem Derivat des Diketohydrindens abgebaut werden können. Die Reaktionen erfolgen meist quantitativ und führen zu sehr schön krystallisierenden Verbindungen, welche zum Teil allerdings labil sind, was ihre Reindarstellung erschwert.

Die milde Einwirkung von alkoholischem Kali führt zu dem intensiv roten Dikaliumsalz einer Säure, die noch den vollen Bestand des Moleküls enthält. Es ist leicht einzusehen, daß sich zwischen Carbonyl- und Dinitromethylengruppe eine hydrolytische Aufspaltung vollzogen hat zu III. Die Salzbildung an der *aci*-Nitrogruppe verursacht die tiefe Färbung, denn die freie Säure ist farblos.

[1]) Auszug aus der Dissertation von H. Schlichenmaier.

[2]) B. 20, 598 (1887).

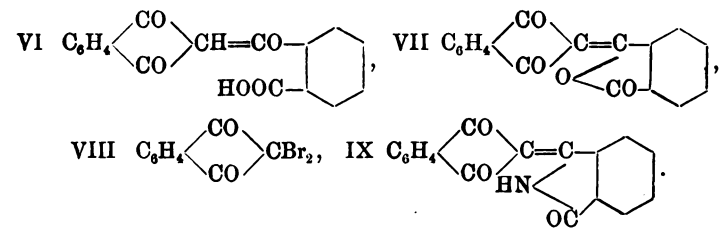
Digitized by Google



Verwendet man zur Aufspaltung Alkoholat, so entstehen die III entsprechenden *Ester-aci-Nitrosalze.*

Brom führt Säure- wie Ester-salz in die *Brom-dinitro*-verbindung über. Ammoniak und Anilin öffnen den Ring unter Aminolyse; es entstehen auch die roten Ammoniumsalze der III entsprechenden *Carbonsäureamide* (V).

Diese Aufspaltungsreaktionen ergeben sich aus der Labilität der Bindung zwischen Nitroalkyl und Carbonyl, wofür in der Literatur verschiedene Beispiele zu finden sind. Energischere Alkaliwirkung trennt dann weiter aus den offenen Dinitromethylverbindungen diese stark negative Gruppe hydrolytisch ab. Wir haben sie oben in Gestalt der *aci*-Dinitromethansalze angetroffen. Das Molekül wird gleichzeitig abgebaut zu *Phtaloylsäure-indandion-1,3* (VI), die ihrerseits leicht in ihr Lacton, das *Phtalyliden-indandion-1,3* (VII), umgewandelt werden kann.



Das Natriumsalz der Säure kann mit Brom in übersichtlicher Weise in *Dibrom-indandion* (VIII) übergeführt werden.

Das durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Dinitro-bindon unter Abspaltung von Dinitro-methan entstehende Produkt ist das dem Lacton VII entsprechende Lactam IX.

Digitized by Google

Versuche.

Nitrierung von Bindon.

1,5 g Bindon werden in etwa 30 ccm Eisessig nicht ganz bis zum Sieden des Eisessigs erwärmt. Zu der heißen Flüssigkeit werden langsam 3 ccm rauchende Salpetersäure zugegeben. Das noch nicht gelöste Bindon geht in Lösung, sehr bald aber scheiden sich wohlausgebildete, glänzende Krystalle ab. Dieselben werden abgenutscht und mit etwas Äther nachgewaschen. Sie schmelzen bei 183° und sind analysenrein. Der Stoff ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer, nur in Nitrobenzol etwas leichter löslich. Ausbeute 40—45 Proc. d. Th.

0,3168 g Subst: 20,4 ccm N_2 (15,5°, 738 mm). — 0,3587 g Subst.: 24,2 ccm N_2 (26°, 733 mm). — 0,2644 g Subst.: 0,5760 g CO_2, 0,0644 g H_2O.

$C_{18}H_8O_7N_2$	Ber.	C 59,43	H 2,59	N 7,69
	Gef.	„ 59,34	„ 2,19	„ 7,39 7,43.

Aufspaltung von Dinitro-bindon zur offenen Dinitro-carbonsäure (III).

5 g Dinitro-bindon werden in 50 ccm absoluten Alkohol, der 2 Mole KOH enthält, eingetragen. Unter lebhafter Rotfärbung und Erwärmung tritt sofort Reaktion ein. Zur völligen Umsetzung wird das Reaktionsgemisch noch 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Derselbe wird abgesaugt, mit Alkohol und etwas Äther nachgewaschen. Ausbeute 100 Proc. Die erhaltene Verbindung ist in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol ziemlich schwer, und in Äthylalkohol sehr schwer löslich. Sie läßt sich nicht umkrystallisieren, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde.

Trägt man dieses rote Kaliumsalz in absolut ätherische Salzsäure ein, so findet unter Abscheidung von Chlorkalium momentan Entfärbung statt. Saugt man vom Chlorkalium ab, so krystallisiert aus dem ätherischen Filtrat ein Stoff in fast farblosen Blättchen vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 94° aus. Derselbe ist überaus empfindlich gegen Feuchtigkeit und Wärme.

0,2348 g Subst.: 0,4884 g CO_2, 0,720 g H_2O. — 0,2481 g Subst.: 16,2 ccm N (17°, 731 mm).

$C_{18}H_{10}N_2O_8$	Ber.	C 56,54	H 2,61	N 7,32
	Gef.	„ 56,73	„ 3,43	„ 7,39.

Einwirkung von Brom und Alkali auf Dinitro-bindon.

Behandelt man Dinitro-bindon in der Kälte mit verdünnter Kalilauge, so geht es mit tiefroter Farbe in Lösung. Schüttelt man diese Lösung mit Brom unter Zugabe von Eisstücken bis zu ihrer völligen Entfärbung, so fällt ein farbloser Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so ein in Würfeln krystallisierendes, schwach gelb gefärbtes Produkt, welches bei 117° unter Verpuffung schmilzt. Es ist die offene Brom-dinitroverbindung IV. Ausbeute etwa 80 Proc. d. Th.

0,2002 g Subst.: 0,3513 g CO_2, 0,0349 g H_2O. — 0,3128 g Subst.: 18,2 ccm N_2 (24,5°, 735 mm).

$C_{18}H_9N_2O_8Br$	Ber.	C 46,85	H 1,95	N 6,07
	Gef.	„ 47,81	„ 1,95	„ 6,57.

Die zu hohen Werte der Analyse rühren von Bromabspaltung dieser unbeständigen Verbindung her.

Spaltung von Dinitro-bindon durch wäßriges Kaliumhydroxyd.

1. Versetzt man Dinitro-bindon mit eiskalter wäßriger Kalilauge, so tritt sofort intensiv rote Lösung ein. Säuert man jetzt sofort an, so fällt unter gleichzeitiger Gasentwicklung ein gelatinöser Stoff aus. Derselbe wird aus Eisessig in gelblichweißen Blättchen erhalten, welche bei 235° schmelzen. Gegen Säuren ist dieser Stoff, das Lacton VII (Phtalyliden-indandion), sehr beständig, von Alkalien wird er bei längerem Erwärmen weiter verändert.

0,1706 g Subst.: 0,4630 g CO_2, 0,0428 g H_2O.

$C_{17}H_8O_4$	Ber.	C 73,91	H 2,89	
	Gef.	„ 74,04	„ 2,81.	

Digitized by Google

Offenbar spaltet die freie *aci*-Dinitro-carbonsäure, in *wäßriger* Lösung aus ihrem K-Salz frei gemacht, alsbald Dinitromethan ab.

2. 5 g Dinitro-bindon werden mit der für die Bildung des offenen Kaliumsalzes nötigen Menge 30-proc. KOH 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein hellgelbes Salz aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser in fast farblosen sechsseitigen Krystallen vom Explosionspunkt 204° erhalten wird: *Dinitro-methankalium*

0,1390 g Subst.: 23,6 ccm N_2 (15°, 724 mm).

$CH(NO_2)_2K$ Ber. N 19,37 Gef. N 19,17.

Aufspaltung zu den Estern der Dinitro-carbonsäure.

Äthylester. 10 g Dinitro-bindon werden mit einer Lösung von Kaliumäthylat (1 Mol) in absolutem Alkohol versetzt. Es tritt unter schwacher Erwärmung sofort intensive Rotfärbung ein. Zur völligen Beendigung der Reaktion wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Man läßt erkalten und saugt von dem erhaltenen schön krystallisierten Salz ab. Dasselbe ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich; aus Methylalkohol läßt es sich in tiefrot gefärbten glänzenden Krystallen erhalten.

0,3002 g Subst.: 0,0499 g K_2SO_4.

$C_{30}H_{13}N_2O_8K.2CH_3OH$ Ber. K 7,61 Gef. K 7,45.

3 g Kaliumestersalz werden in viel Wasser eiskalt gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Sofort scheidet sich ein farbloser voluminöser Stoff aus, der aus einem Gemenge von Aceton und Methylalkohol in farblosen wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. Sein Schmelzpunkt liegt anfänglich bei 132° und sinkt rasch auf 124°. Die Verbindung ist in Äthylalkohol sehr schwer, in Methylalkohol und Äther leichter, sehr leicht in Aceton löslich. Ausbeute quantitativ.

0,2408 g Subst.: 0,5132 g CO_2, 0,0769 g H_2O. — 0,2178 g Subst.: 0,4675 g CO_2, 0,0702 g H_2O. — 0,2220 g Subst.: 13 ccm N (10°, 728 mm).

Digitized by Google

$C_{20}H_{14}N_2O_8$	Ber.	C 58,53	H 3,41	N 6,82
	Gef.	„ 58,12, 58,54	„ 3,67, 3,61	„ 6,76.

Methylester. Bei Einwirkung molekularer Mengen Dinitrobindon und Kaliummethylat geht die Reaktion schlecht. Besser geht sie bei Anwendung eines großen Überschusses von Kaliummethylat. Zu einem schon als Rohprodukt schön krystallisierten Kaliumsalz führt folgende Methode:

5 g Dinitro-bindon werden mit 1,5 g Kaliumhydroxyd und 4,3 g Jodmethyl im Schießrohr mit etwa 20 ccm Methylalkohol auf 100° erwärmt. Nach 4 Stunden ist die Reaktion beendet, das Kaliumsalz hat sich in sehr schön ausgebildeten Krystallen ausgeschieden. Ausbeute 70 Proc.

0,2020 g Subst.: 0,0358 g K_2SO_4.

$C_{19}H_{11}N_2O_8K.2CH_3OH$ Ber. K 7,83 Gef. K 7,95.

Der freie *Dinitro-methylester* wird ebenso wie der Äthylester erhalten. Er ist in Alkohol schwer, in warmem Aceton leicht löslich.

Es krystallisiert daraus in gelben, 4 seitigen Blättchen, die Lösung in Aceton ist rot, ein Zeichen, daß in Lösung Umlagerung zur *aci*-Dinitroverbindung stattfindet. Ausbeute quantitativ.

0,2646 g Subst.: 0,5576 g CO_2, 0,0764 g H_2O. — 0,1936 g Subst.: 0,4084 g CO_2, 0,0568 g H_2O. — 0,2766 g Subst.: 16,2 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{19}H_{12}N_2O_8$	Ber.	C 57,59	H 3,05	N 7,07
	Gef.	„ 57,47, 57,47	„ 3,23, 3,28	„ 6,5.

Brom-dinitro-methylester.

Versetzt man die rote wäßrige Lösung des Methylester-salzes unter Eiskühlung mit Bromwasser bis zur Entfärbung und gibt Kochsalz zu, so scheidet sich die Bromverbindung in farblosen Flocken ab. Dieselben werden aus viel heißem Alkohol in schwach gelb gefärbten kubischen Krystallen erhalten. Ausbeute quantitativ. Schmelzp. 139°.

0,2966 g Subst.: 15,4 ccm N (15°, 721 mm). — 0,1106 g Subst.: 0,0432 g AgBr.

$C_{19}H_{11}H_2O_8Br_3$	Ber.	N 5,89	Br 16,66
	Gef.	„ 5,83	„ 16,66.

Spaltung von Dinitro-bindon mit wäßrigem Ammoniak.

20 g Dinitro-bindon werden mit etwa 30 ccm 20-proc. Ammoniak übergossen. Es findet fast momentan völlige

Digitized by Google

Umsetzung statt, wobei sich ein gelblichweißer voluminöser Brei bildet. Derselbe wird abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Der Filterrückstand krystallisiert aus Eisessig in langen, haarfeinen, gelblichweiß gefärbten, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 265°. Dieselben sind in Alkohol sehr schwer, in Eisessig etwas leichter löslich. Gegen Säuren ist die Verbindung, das Imin IX, überaus beständig, von Alkalien wird sie in der Kälte nicht merklich angegriffen. Ausbeute 95 Proc.

0,2296 g Subst.: 0,6272 g CO_2, 0,0402 g H_2O. — 0,1946 g Subst.: 8 ccm N_2 (23°, 732 mm). — 0,1454 g Subst.: 4,9 ccm N_2 (25°, 732).

$C_{17}H_9NO_3$	Ber.	C 74,18	H 3,27	N 5,09
	Gef.	„ 74,53	„ 3,39	„ 4,93, 4,63.

Versetzt man das Filtrat mit konz. Kalilauge, so scheiden sich reichlich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle rein erhalten werden. Ihr Explosionspunkt liegt bei 205°. Sie sind identisch mit *Dinitromethankalium.*

Amid der Dinitrocarbonsäure (V).

2 g Dinitro-bindon werden fein gepulvert in 50 ccm absolut trocknen Benzols aufgeschlämmt und gut getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Die Suspension färbt sich sofort intensiv rot. Es wird so lange Ammoniak eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Dann wird abgesaugt und mit wenig Benzol nachgewaschen. Der Filterrückstand wird aus Methylalkohol in roten 6-seitigen Blättchen vom Zersetzungsp. 183° erhalten. Ausbeute quantitativ. In Benzol ist die Verbindung unlöslich, in Äthylalkohol sehr schwer, in Methylalkohol ziemlich löslich. Durch Spuren von Wasser wird sie unter Entfärbung zersetzt.

0,3344 g Subst.: 16,4 ccm $^n/_{10}$-HCl. — 0,1736 g Subst.: 21,4 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{18}H_{10}N_8O_7.NH_4$	Ber.	NH_3 8,54	N 14,07
	Gef.	„ 8,23	„ 13,91.

Trägt man das rote Ammoniumsalz in ätherische Salzsäure ein, so findet rasch Entfärbung und Abscheidung

Digitized by Google

weißer Flocken statt. Dieselben sind aber so zersetzlich, daß sie nicht in reinem krystallisierten Zustand erhalten werden konnten.

Anilid der Dinitro-carbonsäure.

2 g Dinitro-bindon werden mit 2 g frisch destillierten Anilins in der Kälte so lange stehengelassen, bis eine Probe des gebildeten roten Stoffes klar in Methylalkohol löslich ist. Dies dauert etwa 48 Stunden. Ist dies der Fall, so wird abgenutscht und mit etwas Benzol nachgewaschen. Der erhaltene Stoff ist analysenrein. Er ist unlöslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Methylalkohol. Infolge seiner Zersetzlichkeit konnte er nicht umkrystallisiert werden, er ist aber unter dem Mikroskop deutlich krystallin.

0,1975 g Subst.: 18,0 ccm N (9°, 721 mm).

$C_{24}H_{14}N_3O_7.C_6H_5NH_2$ Ber. N 10,18 Gef. N 10,47.

Trägt man das Anilinsalz in ätherische Salzsäure ein, so findet sofort Entfärbung statt. Es scheidet sich ein weißer Stoff ab, derselbe wird mit viel Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet, wobei sich schön ausgebildete farblose prismatische Krystalle des freien Anilids abscheiden. Dieselben zersetzen sich bei 125—128°.

0,1448 g Subst.: 0,3310 g CO_2, 0,0476 g H_2O. — 0,1532 g Subst.: 12,6 ccm NH_3 (13°, 722 mm).

$C_{24}H_{15}N_3O_7$	Ber.	C 63,01	H 3,28	N 9,19
	Gef.	„ 62,34	„ 3,67	„ 9,34.

Phenylimid $C_{23}H_{23}O_3N$ (entspr. IX).

Trägt man die rote Anilin-Additionsverbindung des Dinitro-bindons in methylalkoholische Salzsäure ein, so erhält man zunächst eine gelbe Lösung. Wird diese kurze Zeit erwärmt, so scheiden sich orange gefärbte Krystalle ab. Dieselben schmelzen bei 234° und werden in einer Ausbeute von 77 Proc. d. Th. erhalten. Die entstandene Verbindung ist gegen Säuren sehr beständig, auch von starken Alkalien wird sie erst in der Wärme unter Anilinabspaltung angegriffen.

Digitized by Google

0,1820 g Subst.: 0,5238 g CO_2, 0,0631 g H_2O. — 0,1808 g Subst.: 6,6 ccm N (17°, 710 mm).

$C_{23}H_{13}O_3N$	Ber.	C 78,63	H 3,70	N 3,98
	Gef.	„ 78,50	„ 3,87	„ 4,03.

Bei dieser Reaktion ist Dinitromethan herausgespalten worden. Daraufhin hat sich gegen die o-Stellung der Lactamring geschlossen, wenn man nicht annehmen will, daß dies direkt unter Verdrängung von Dinitromethan geschah.

Phtaloylsäure-indandion (VI) *aus dem Lactam* (IX).

14,5 g des Lactams werden mit 50 ccm 15-proc. Natronlauge so lange erwärmt, bis kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar ist, und alles mit tiefroter Farbe gelöst ist. Die rote Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung angesäuert und so ein äußerst voluminöser, fast farbloser Stoff erhalten. Derselbe krystallisiert aus Methylalkohol in derben braunen Krystallen, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten und bei 155—160° schmelzen. Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Art des Erhitzens, da dabei Wasserabspaltung stattfindet. Der Krystallalkohol wird im Vakuum leicht abgegeben. Die Verbindung ist in Wasser etwas, in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich. Sie löst sich in Bicarbonat und gibt in alkoholischer Lösung eine intensiv rote Eisenchloridreaktion; die Ausbeute beträgt 92 Proc.

0,0364 g Subst. verloren im Vakuum 0,0328 g CH_3OH, entspr. 1 Mol. CH_3OH.

0,4110 g Subst.: 1,0442 g CO_2, 0,1302 g H_2O.

$C_{17}H_{10}O_5$	Ber.	C 69,39	H 3,34
	Gef.	„ 69,29	„ 3,54.

Kupfersalz. 1 g Säure werden in wenig absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge wasserfreies Kupferchlorid in absolut alkoholischer Lösung zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen ist das Kupfersalz in großen, schön grün gefärbten Krystallen herausgekommen. Dieselben werden abgenutscht und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Ausbeute quantitativ. Das Salz ist analysenrein. Es ist in Wasser, Alkohol und Benzol sehr schwer löslich. Aus viel Alkohol kann es umkrystallisiert werden. Es enthält dann 1 Mol. Krystallalkohol, welcher im Vakuum bei 100° entfernt werden kann. Die Kupfer-

Digitized by Google

bestimmung gelingt auf dem üblichen Wege des Verglühens, wegen der Flüchtigkeit dieser Verbindung bzw. ihrer Zersetzungsprodukte nicht. Am besten schlämmt man dazu das Kupfersalz in Wasser auf und leitet in die schwach salzsaure Lösung so lange Schwefelwasserstoff ein, bis sich die Lösung klar abgesetzt hat. Das Schwefelkupfer wird wie üblich weiter behandelt.

0,3946 g Subst.: 0,0476 g Cu_2S.

$C_{34}H_{18}O_{10}Cu$ Ber. Cu 9,69 Gef. Cu 9,65.

Methylester. 1,5 g Säure werden, fein zerrieben, in 20 ccm methylalkoholischer Salzsäure aufgeschlämmt. Die Säure geht zum größten Teil in Lösung. Nach mehrtägigem Stehen beginnen sich neue Krystalle abzuscheiden. Dieselben werden abgenutscht und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmelzp. 123°. Dieselben geben eine stark rote Eisenchloridreaktion.

0,2056 g Subst.: 0,5266 g CO_2, 0,0782 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_5$	Ber.	C 69,90	H 4,20
	Gef.	„ 69,78	„ 4,25.

Phtaloylsäure-2-brom-indandion-1,3.

2 g der Säure wurden fein gepulvert und mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (1,09 g) in Chloroform suspendiert. Beim Schütteln der Lösung entwickelt sich Bromwasserstoff. Nach etwa 1 tägigem Stehen unter öfterem Umschütteln wird abgenutscht. Man erhält eine reichliche Menge farbloser Krystalle, welche zur Entfernung der anhaftenden Spuren Brom mit etwas Chloroform nachgewaschen werden. Die Ausbeute ist theoretisch. Der erhaltene Stoff ist in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich. Durch Lösen in Alkohol wird er zersetzt. Zur Not kann er aus einem Gemisch von Benzol und Nitrobenzol umkrystallisiert werden, aber auch hier zersetzen sich die anfangs gebildeten schönen Krystalle rasch unter Bildung von *Dibromdiketohydrinden* vom Schmelzp. 176°, dem stabilen Endprodukt der Bromierung. Die Analyse liefert deshalb stets zu hohe Werte für Brom.

0,2926 g Subst.: 0,1596 g Brom.

$C_{17}H_9O_5Br$ Ber. Br 21,4 Gef. Br 22,6.

Abbau der Säure zum Dibrom-diketo-hydrinden.

1,5 g der Säure werden in Natriumbicarbonat gelöst und unter Eiskühlung wird Bromwasser bis zur völligen Entfärbung zugegeben. Es scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, welcher im Exsic-

Digitized by Google

cator getrocknet, und aus absolutem Alkohol in fast farblosen Blättchen vom Schmelzp. 175—176° erhalten wird. Der Stoff gibt, in alkalischer Lösung erwärmt, Bromoform ab, eine charakteristische Reaktion des Dibromdiketohydrindens, das ebenfalls bei 176° schmilzt und mit obigem Produkt keine Schmelzpunktdepression gibt. Ausbeute 94 Proc. der Theorie.

Überführung des Phtaloylsäure-indandions in sein Lacton (VI→VII).

Löst man die Säure in Essigsäureanhydrid und erwärmt gelinde, so krystallisiert beim Erkalten ein Stoff aus, der bei 232—235° schmilzt und mit dem früher (S. 281) durch Spaltung des Dinitro-bindons erhaltenen Stoff von der Zusammensetzung $C_{17}H_8O_4$ identisch ist.

Methylcellulose;

von *Karl Freudenberg* und *Emil Braun.*

(5. Mitteilung über Lignin und Cellulose.[1])

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 28. Januar 1928).

Vor kurzem konnte gezeigt werden[2]), daß sich unveränderte Baumwolle bei 20° zu einer Trimethylcellulose methylieren läßt, die sich von den bis dahin bekannten, durchweg bei höherer Temperatur bereiteten Präparaten in wesentlichen Punkten unterscheidet. Im Gegensatze zu der Trimethylcellulose von W. S. Denham[3]) sowie von J. C. Irvine und E. L. Hirst[4]) löst sich unser Präparat klar und

[1]) 1. Mitt. K. F., Zur Kenntn. d. Cellulose, B. 54, 767 (1921); 2. Mitt. H. Urban, Zur Kenntn. des Fichtenholzes, Dissert., Karlsruhe 1926, Cellulosechemie 7, 73 (1926); 3. Mitt. K. F. und H. Hess, Ein Verfahren zur Kennzeichnung verschiedenartiger Hydroxylgruppen. Seine Anwendung auf das Lignin, A. 448, 121 (1926); 4. Mitt. K. F. und M. Harder, Formaldehyd als Spaltstück des Lignins, B. 60, 381 (1927).

[2]) 2. Mitt. [3]) Soc. 119, 81 (1921).

[4]) Ebenda 123, 529 (1923). Nach einer freundlichen Mitteilung von Sir James Irvine löst sich sein Präparat nicht in Wasser. Das

Digitized by Google

äußerst viscos in Chloroform, Tetrachloräthan[1]) und Eisessig; zum Unterschiede von der Trimethylcellulose von K. Hess und W. Weltzien[2]) sowie K. Hess und H. Pichlmayr[3]) ist unser Material, das noch die ursprüngliche Faserstruktur besitzt, in Wasser gänzlich unlöslich und aus Lösungsmitteln nicht krystallisierend. Es bildet sich aus ungebleichter Baumwolle mit einer Ausbeute von 93 Proc. der theoretischen Menge; der Rest ist größtenteils auf mechanische Verluste zurückzuführen, so daß von einer nahezu theoretischen Ausbeute gesprochen werden darf, während in den früheren Präparaten mit hohem Methylgehalt nur etwa $^3/_4$ der ursprünglichen Baumwolle vertreten waren.

Diese Eigenschaften, die Bereitung bei tiefer Temperatur und die Verwendung unpräparierter Baumwolle als Ausgangsmaterial lassen uns vermuten, daß wir das Methylderivat der unveränderten Cellulose in Händen haben oder doch wenigstens diesem Ziele nahe gekommen sind. Der Methoxylgehalt (theoretisch 45,6 Proc.) beträgt nach 3 bis 4maliger Methylierung 43—44 Proc. und steigt durch weitere Behandlung bis gegen 45 Proc.

Ein Präparat mit 44,4 Proc. Methoxyl hat mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff ein Gemisch von 91 Proc. 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid und 9 Proc. Dimethyl-methylglucosid ergeben, während ein solches Methylderivat, dem noch 1,2 Proc. Methoxyl an der Trimethylcellulose fehlen, ein Gemisch von 90,4 Proc. Trimethyl- und 9,6 Proc. Dimethyl-methylglucosid liefern sollte. Bei dem Versuche, der mit 30 g Trimethylcellulose durchgeführt wurde, trat keine Tetramethylglucose, auch nicht in Spuren, auf. Wir hätten 1 g davon, wenn es vorhanden gewesen wäre, finden müssen und können daraus folgern, daß unter 30 Glucoseresten in unserer Cellulose noch nicht einer, wahrschein-

---

Gleiche gibt P. Karrer an (Polymere Kohlenhydrate S. 107, Leipzig 1925).

[1]) Nicht Tetrachlorkohlenstoff, wie von anderer Seite versehentlich von unserem Präparat angegeben wurde, A. **450**, 31 (1926).

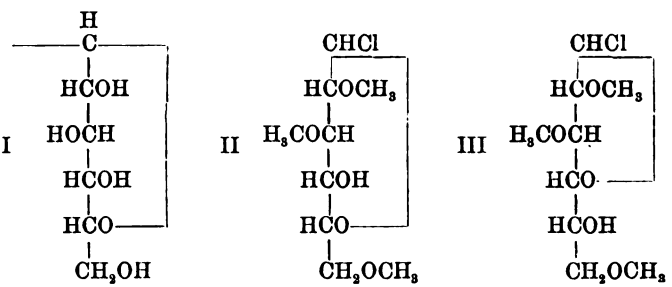
[2]) A. **435**, 76 (1923); **442**, 46 (1925). [3]) A. **450**, 29 (1926).

Digitized by Google

lich überhaupt keiner endständig, d. h. in der Anordnung I gebunden ist.

Das Vorkommen von Dimethylglucose in der Hydrolysenmasse ist der bis auf 1,2 Proc. unvollständigen Methylierung zuzuschreiben. *Alle Glucosereste sind in der Cellulose strukturchemisch und wohl auch stereochemisch gleichartig gebunden.*

Von ätherischem Chlorwasserstoff wird die Methylcellulose bei 30° innerhalb einiger Stunden gelöst. Dabei entsteht eine selbst in Petroläther leicht lösliche sirupöse Verbindung, die wir für eine *2,3,6-Trimethyl-1-chlor-glucose* II oder III halten, von denen je eine *α*- und *β*-Form möglich ist.



Sie liefert ein schön krystallisierendes Pyridiniumsalz.

Natrium wirkt auf das Chlorid in Äther bei 20° ein unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Chlornatrium. In guter Ausbeute (3 g aus 5 g Trimethylcellulose) entsteht ein leicht bewegliches, unter 0,1 mm Druck bei 83—85° siedendes, farbloses Öl, das reine *Trimethylglucose-anhydrid.*

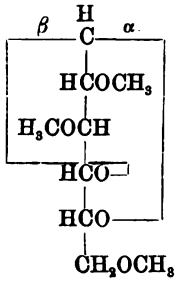
Es ist beständig gegen Fehlings Lösung, gegen Permanganat und Bromwasser, enthält kein Hydroxyl und verwandelt sich bei der Hydrolyse vollständig in ganz reine 2,3,6-Trimethylglucose.

Ein 2,3,6-Trimethylglucose-anhydrid hat, wenn wir wie üblich die Spannung sauerstoffhaltiger Ringe der carbocyclischer gleichsetzen, denselben räumlichen Bau wie das Camphermolekül. Wie in diesem bekanntlich das eine Isomere wegen der außerordentlich großen Spannung fehlt und mit Recht als unmöglich angenommen wird, können wir

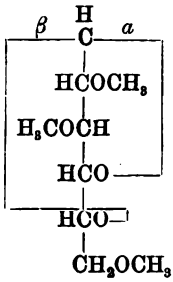
Digitized by Google

auch bei unserem Anhydrid nur die eine, hier beschriebene Form IV erwarten, während V auszuschließen ist. Wir haben in IV das 2,3,6-Trimethylglucose-anhydrid ⟨α 1,5⟩-⟨β 1,4⟩ vor uns.[1])

IV



V



Der Vergleich mit der Trimethylcellulose ist lohnend. Diese verkohlt, unter 1 mm Druck erhitzt, von 300° an und liefert geringe Mengen eines hellbraunen Teers. Das Molekulargewicht der Methylcellulose ist in Eisessig (0,3 Proc.) unmeßbar groß, das des Anhydrids normal (Benzol). Polymerisation haben wir an diesem noch nicht bewirken können. Auf der anderen Seite löst sich die Methylcellulose in Chloroform zu wasserklaren, filtrierbaren Lösungen, die schon bei der Konzentration auf 2 Proc. wegen ihrer Viscosität nicht mehr ausgegossen werden können. Daraus ist zu folgern, daß *Trimethylcellulose kein Trimethylglucose-anhydrid ist und Cellulose kein monomolekulares Glucoseanhydrid.*[2])

---

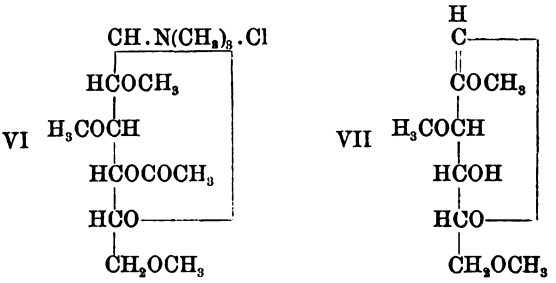
[1]) Hierbei ist vorausgesetzt, daß in der hier angewendeten Formulierung die α- und β-Konfiguration richtig wiedergegeben ist.

[2]) In der Diskussion bei einer Tagung in München (Ende April 1927) hat der eine von uns (Fr.) kurz über das Trimethylglucoseanhydrid berichtet und die Folgerung ausgesprochen, daß Cellulose kein monomeres Glucoseanhydrid sei.

Herr K. Hess bestritt damals die Berechtigung dieser Folgerung; *ein* solches Anhydrid, das er übrigens gleichfalls, und zwar in Anlehnung an ein Verfahren von P. Karrer, dargestellt habe, beweise noch nichts, da ein zweites stereoisomeres existieren und mit Trimethylcellulose übereinstimmen könne. Wie im folgenden ausgeführt ist, hat sich Herr K. Hess in der Zwischenzeit unserem Standpunkte einigermaßen genähert.

Digitized by Google

Vor einigen Monaten haben Fr. Micheel und K. Hess über ähnliche Versuche berichtet.[1]) Sie gewinnen aus 2,3,6-Trimethylglucose mit Essigsäureanhydrid, dann mit Acetylchlorid das Monacetat des Chlorides II und daraus mit Trimethylamin das quartäre Salz VI, das sich durch Baryt in das Gemisch der Anhydride IV und V verwandeln soll. Daß ein Gemisch vorliegt, wird bewiesen, und wir



bestreiten nicht, daß es die Komponente IV enthält, die wir rein zu besitzen glauben. Aber das Vorkommen der isomeren Form V müssen wir bezweifeln, nicht nur aus den schon angeführten sterischen Gründen, sondern weil wir in dem Anhydridgemisch nach Fr. Micheel und K. Hess eine hydroxylhaltige Substanz angetroffen haben. Da das Gemisch gleichzeitig Permanganat entfärbt, möchten wir als die zweite Komponente eine ungesättigte Verbindung VII vermuten, die bei der Hydrolyse wie das Anhydrid IV Trimethyl-glucose zurückbilden könnte.

Das Anhydridgemisch von Fr. Micheel und K. Hess ist natürlich gleichfalls von der Trimethylcellulose grundverschieden. Die Autoren ziehen daraus einen Schluß, dem nur beizustimmen ist. Sie schreiben, ihr Ergebnis zeige, „daß Methylcellulose, die sich kryoskopisch in Eisessig bis zu den Einheiten eines Trimethylglykosans auflöst, *nicht* eines der hier synthetisierten Anhydride sein kann. Dadurch ist man vor eine weittragende Entscheidung gestellt. Man muß entweder die Folgerungen, die aus dem kryoskopischen Verhalten der Methylcellulose in Eisessiglösungen gezogen worden sind, fallen lassen, oder annehmen, daß die Deutung der Konstitution der Trimethylcellulose aus der Bildung von 2,3,6-Trimethylglykose nicht zu Recht besteht. Wir sehen aber vor-

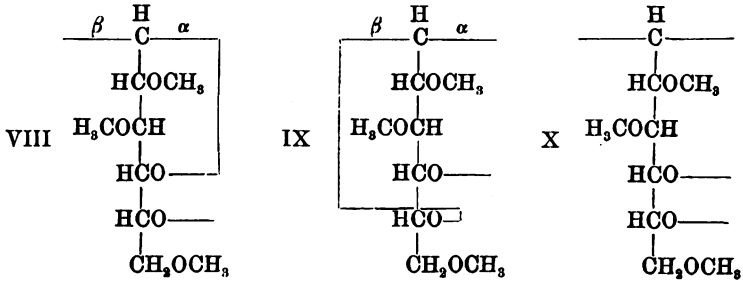
[1]) B. 60, 1898 (1927).

Digitized by Google

läufig einerseits keine Möglichkeit, das kryoskopische Verhalten der Methylcellulose anders zu deuten, als bisher geschehen ist, andererseits keinen Ausweg, auf Grund dieses kryoskopischen Verhaltens die Hydrolyse der Methylcellulose zu 2,3,6-Trimethylglykose anders zu formulieren, als unter Zuhilfenahme der Konstitution V und IV".[1])

Der Unterschied zwischen der Auffassung des Herrn K. Hess und der unsrigen scheint uns nicht mehr allzu groß zu sein. Wenn gefragt ist, ob die Cellulose gleich einem monomolaren Glucoseanhydrid sei oder nicht, so gehen wir allerdings weiter und verneinen die Frage; wenn gefragt wird, ob die Cellulose unter gewissen Bedingungen aufteilbar sei bis zu einem monomolaren Glucoseanhydrid, so führt diese Frage bereits vom Konstitutionsproblem der gewachsenen Cellulose hinweg.

Wir bezweifeln keineswegs die Aufteilbarkeit zu kleineren Einheiten, denn für diese Erscheinung sind auf dem Gebiete der Polysaccharide zahlreiche Beobachtungen gesammelt worden[2]); aber die reversible Aufteilung der Trimethylcellulose zu einem monomolaren Anhydrid IV oder V scheint uns ausgeschlossen. IV scheidet aus den angeführten Gründen aus, V könnte aus sterischen Gründen nur in Form eines Radikals VIII, IX oder X auftreten und man müßte schon die Annahme machen, daß ein solcher Torso vom Lösungsmittel stabilisiert würde. Zur Trimethyl-



[1]) Die Ziffern V und IV sind dieser Arbeit angepaßt.

[2]) Zur Bewertung dieser Versuche wäre es erwünscht, wenn die beteiligten Autoren Molekulargewichtsbestimmungen veröffentlichen würden etwa an Acetylglucose, Acetylmaltose, ferner an Stoffen wie Gelatine oder nach Art der Acetylcellulose getrockneten Materialien wie Tonerde, in Lösung oder Suspension bis herunter zu 0,1 Proc.

Digitized by Google

cellulose, die wir wie die Cellulose valenzchemisch formulieren, stände ein solches Bauelement im gleichen Verhältnis wie ein isoliertes Kohlenstoffatom zum Diamanten.

Aus diesen Gründen müssen wir den Gedanken an die *reversible Aufteilung* der Cellulose zu einem monomolaren Glucosan, den auch K. Hess bereits in Frage stellt, ablehnen.

Durch die getroffene Entscheidung wird der *Cellobiose* ihre grundlegende Bedeutung als *Abbauprodukt* der Cellulose zurückgegeben, ihre Entstehung braucht nicht mehr durch Resynthese aus monomolaren Glucosanen erklärt zu werden.

Es ist schon früher betont worden[1]), daß aus einer großen Kette von Glucosemolekülen, die nach dem Schema der Cellobiose gleichmäßig verknüpft sind, unmöglich mehr als 67 Proc. Cellobiose entstehen können. Der Versuch lehrt[2]), daß diese Zahl tatsächlich ungefähr erreicht, aber nicht überschritten wird. Letzteres könnte nur der Fall sein, wenn die Cellobiose im Gefüge der Cellulose einen gesonderten Baustein bildete. Auch die Existenz der Cellotriose[3]) spricht für die *gleichmäßige* Verknüpfung aller Glucosen nach dem Cellobioseprinzip.

Wir haben bereits hervorgehoben, daß kein Grund vorliegt, anzunehmen, daß in unserer Methylcellulose die Anordnung der Glucoseeinheiten anders ist als in der ursprünglichen Cellulose; insbesondere können wir am Methylderivat keine Aufteilung des Polysaccharids erkennen. Wäre die Cellulose aus niederen Einheiten aufgebaut, die durch Molekular-, Gitter-, Aggregations- oder Assoziationskräfte zusammengehalten sind, so müßten daran, wie dies für ein anderes Beispiel M. Bergmann und E. Knehe sehr zutreffend ausgeführt haben[4]), die freien Hydroxyle einen

[1]) 1. Mitteilung.

[2]) Ebenda; ferner P. Karrer und Fr. Widmer, Helv. 4, 174 (1921).

[3]) Procellose von G. Bertrand und S. Benoist, C. r. 176, 1583 (1923); Bl. 33, 1451 (1923); C. r. 177, 85 (1924); Bl. 35, 58 (1924). Vgl. H. Ost, Z. Ang. 39, 1117 (1926); J. C. Irvine, Jl. Chem. Ind. 44, 242 (1925).

[4]) A. 445, 1 (1925).

Digitized by Google

maßgebenden Anteil haben. Ihre Abdeckung durch Methyl müßte die Aufteilung der Cellulose zur Folge haben. Nichts davon ist wahrnehmbar. Wir fordern *für die Konstitution der natürlichen Cellulose bis hinauf zu sehr großen Aggregaten die strenge Linienführung der Valenzlehre.* Erst wenn die Methylierung bei höherer Temperatur oder vorbehandelter Cellulose vorgenommen wird, treten Produkte von geringer Viscosität und wechselndem Krystallisationsvermögen auf, die auch teilweise wasserlöslich sind.[1]) Weitaus schönere Präparate solcher Art haben K. Hess und seine Mitarbeiter erschlossen. Da es, wie wir glauben, eine unveränderte Acetylcellulose nicht gibt, sind hierzu auch alle Acetylderivate von den niedermolekularen bis hochmolekularen, krystalline und amorphe, zu rechnen.

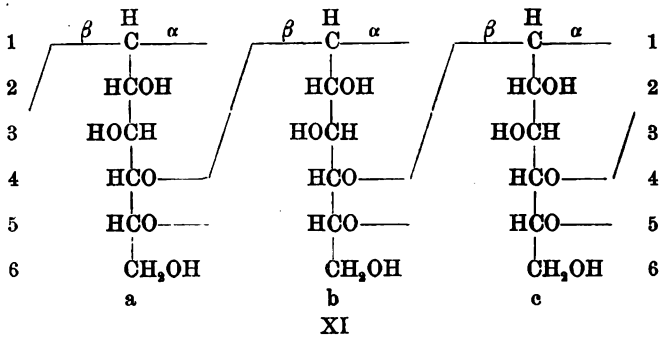
Unter diesen Umwandlungsprodukten der Cellulose befinden sich solche, die durch offenbare Aufspaltung unter Freilegung von Carbonyl (Reduktion Fehlingscher Lösung) und endständiger Glucose (Bildung von Tetramethylglucose nach der Methylierung) entstanden sind. Andere aber zeigen, trotzdem sie offensichtlich Spaltstücke sind, noch die fundamentalen Eigenschaften der Cellulose: Widerstandsfähigkeit gegen Fehlings Lösung und Bildung nur von Trimethylglucose nach der Methylierung. Also gelingt offenbar doch die Aufteilung in Stücke, die chemisch von Cellulose nicht zu unterscheiden sind.

Unter den Spaltstücken tiefgreifender Acetolyse ist die Cello-isobiose zuerst von H. Ost angetroffen worden, also ein *zweites*, von der Cellobiose verschiedenes *Disaccharid.* Wer sie überhaupt für erwiesen ansieht, wird fragen, ob sie lediglich eine Modifikation der Cellobiose ist oder ein strukturisomeres Disaccharid.

Nach dem Gesagten muß gefordert werden, daß die Cellulose durch ein *Strukturbild* darstellbar ist, und zwar auf der Grundlage der Cellobioseverkettung (β-Bindung des einen Zuckers zur 4-Stelle des anderen). Dem genügt das Schema XI, das beliebig vergrößert werden kann.

[1]) Ähnliches haben wir in der 2. Mitteilung erwähnt.

Digitized by Google



XI

Hierin sind die α- und 5-Bindungen unterzubringen. Werden sie jeweils innerhalb desselben Glucoserestes abgesättigt ($a_\alpha \leftrightarrow a_5$; $b_\alpha \leftrightarrow b_5$; $c_\alpha \leftrightarrow c_5$), so muß jeder Abbau zu reduzierenden und Tetramethylglucose liefernden Spaltstücken führen. Greift jedoch die α-Bindung der einen Glucose zur 5-Stelle der andern hinüber ($a_\alpha \leftrightarrow b_5$; $b_\alpha \leftrightarrow c_5$; $c_\alpha \leftrightarrow d_5$ usw.), so *kann* diese Erscheinung eintreten, sie *muß* es aber nicht. Ein Bruchstück, sagen wir von 3 Gliedern wie im Schema XI, kann ganz den Cellobiosetypus annehmen ($a_\beta = OH$; $a_\alpha \leftrightarrow a_5$; $b_\alpha \leftrightarrow b_5$; $c_\alpha \leftrightarrow c_5$; $c_4 = H$); oder es können die Endgruppen sich selbst abschließen, nach Regeln, die in der Zuckerchemie geläufig sind: $a_\beta \leftrightarrow a_5$; $a_\alpha \leftrightarrow b_5$; $b_\alpha \leftrightarrow c_5$; $c_\alpha \leftrightarrow c_4$. Das Schema läßt auch die Verknüpfung nebeneinander liegender Ketten zu.

Die Frage, ob in den Cellobioseketten die α- und 5-Bindungen innerhalb derselben Glucosemolekel abgesättigt sind, oder ob diese Bindungen sich von einer Glucose zur anderen bestätigen, ist zurzeit auf *chemischem* Wege nicht zu beantworten. Der einfacheren Annahme — Absättigung innerhalb des Moleküls — stehen nur die nicht reduzierenden Spaltstücke im Wege; es läßt sich heute nicht übersehen, welche Bedeutung ihnen beizumessen ist. Hier wird eine verbesserte Röntgenoptik einsetzen müssen. Die Absättigung der α-Bindung im gleichen Molekül führt zur Bildung gestreckterer Aggregate als die Bindung $a_\alpha \leftrightarrow b_5$ usw.; die längste Anordnung wird erhalten, wenn zur Cellobiosebindung die Verknüpfung $a_5 \leftrightarrow b_\alpha$ usw. hinzutritt.

Digitized by Google

Die Kolloidchemie der Cellulosefaser — Quellbarkeit nach der Dicke, nicht nach der Länge — verlangt eine faserige Anordnung auch im Feinbau; auch hier genügt unser Schema.

Daß Polysaccharide verschiedenster Art und ihre Bruchstücke bis herunter zu den valenzchemisch abgesättigten Dihexosanen und wohl auch Hexosanen ausgeprägte Molekülkräfte entwickeln können, mit deren Hilfe sie sich zu hochkomplexen Aggregaten zu vereinigen imstande sind, wollen wir nicht bezweifeln. Wie weit die Natur zum geordneten Aufbau der Polysaccharide von diesen Kräften Gebrauch macht, vermögen wir nicht zu entscheiden; an der Cellulose gehen diese Bindungen, sollten sie von der Natur zum Aufbau benutzt werden, in valenzchemisch definierte über. Erst von hohen Aggregaten an aufwärts treten Molekülkräfte in Funktion. Wir können uns z. B. vorstellen, daß zunächst viele Hundert Glucosereste nach dem gegebenen Schema valenzchemisch miteinander verbunden und daß diese Riesenmoleküle durch Gitterkräfte vereinigt sind, an deren Stelle auch vereinzelte Sauerstoffbrücken treten könnten.

Ob beim Abbau der Polysaccharide durch Lösungsmittel oder chemische Agentien geordnete Valenzbindungen oder ebensolche Molekülbindungen gelöst werden, wird nicht oft so sicher zu entscheiden sein, wie am Beispiel der Cellulose. Die Stärke der Bindungen (auch in der Cellulose, denn die Cellobiosebindung kann durch eine überlagerte α-glucosidische verändert sein) kennen wir nicht und brauchen deshalb nicht den Gedanken abzulehnen, daß schon Lösungsmittel, zumal an Derivaten, die Aufteilung bewirken. Aber man soll die Teilstücke nicht mit den gewachsenen Polysacchariden identifizieren und soll auch von ihnen verlangen, daß sie in sich valenzchemisch abgesättigt sind.

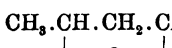
E. Gilson[1]) behauptet, in Pflanzenschnitten mikroskopisch krystallisierte Cellulose aus ihrer Lösung in Kupferoxydammoniak abgeschieden zu haben. Danach läge

[1]) La Cellule 9 II, 337 (1893). Vgl. H. Molisch, Mikrochemie der Pflanzen, Jena 1921, S. 333.

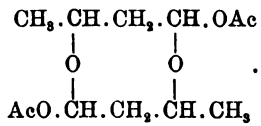
Digitized by Google

hier eine gewisse Aufteilung und geordnete Wiedervereinigung vor. Aber seine „Krystalle" zeigen im Polarisationsmikroskop keine Aufhellung. Bei der Nacharbeit[1]) gelang es nicht, hierzu Neues beizutragen. Wir vermuten in den Krystallen Gilsons faserige Ausfällungen.

Zusatz bei der Korrektur: Eine wesentliche Stütze für die Annahme von Molekülkräften beim Aufbau der Cellulose aus sehr einfachen Bauelementen war die Annahme, daß die Dimerisation einer Substanz von der Art des Acetyl-aldols



auf Molekülkräften beruhe. In einer am 28. 1. erschienenen Mitteilung[2]) hat M. Bergmann festgestellt, daß die dimere Form, die mit der monomeren im Gleichgewicht steht, *strukturchemisch* aufzufassen ist.



Auch dieses Ergebnis stützt die valenzchemische Auffassung vom Aufbau der Cellulose.

Versuche.

Im ersten Teile werden die Versuche beschrieben, die zu den vorstehenden Ausführungen in unmittelbarer Beziehung stehen. Daran schließt sich die Beschreibung eines Trimethyl-hexose-anhydrids, dem nicht die Konfiguration der Glucose zugrunde liegt.

I.

Trimethyl-cellulose.

Der früheren Vorschrift[3]) ist zuzufügen, daß die Baumwolle in 2—4 mm lange Faserstücke zerschnitten wird.

[1]) Ausgeführt von Herrn S. Zaheer.

[2]) Z. a. Ch. 41, 112 (1928).

[3]) Vgl. 2. Mitteilung: Kalte Methylierung von Lignin und Methylierung von Baumwolle.

Digitized by Google

Bei normalem Verlaufe erhält man nach der ersten Methylierung einen Methoxylgehalt von 38—40 Proc., nach der zweiten 42—43, nach der dritten über 43. Weitere Wiederholungen steigern den Methoxylgehalt langsam bis 44,6 Proc., der dem theoretischen Werte (45,6) sehr nahe kommt, wenn der geringe Gehalt an Asche und Fremdkörpern in Rechnung gestellt wird. Aus bisher unbekannten Gründen verschleimt die Faser gelegentlich bereits bei der ersten Methylierung. Der Methoxylgehalt beträgt alsdann nicht viel über 30 Proc., die weitere Methylierung geht nur sehr langsam vonstatten und ist nicht lohnend.

Der Aufschluß mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff ist nach J. C. Irvine und E. L. Hirst[1]) vorgenommen worden, die Ergebnisse sind bereits oben mitgeteilt. Den früheren Angaben ist noch zuzufügen, daß die Methylcellulose außer in Chloroform und Tetrachloräthan auch in Eisessig löslich ist. Auch hier sind filtrierte, 1-proc. Lösungen hochviscos (etwa wie wasserfreies Glycerin). Auch die 0,3-proc. Lösung in Eisessig ist noch deutlich viscos. Die Schwankungen des Gefrierpunktes bleiben innerhalb der Fehlergrenzen. Der Versuch wurde über mehrere Stunden fortgesetzt. Natürlich können unsere Versuche nicht die Genauigkeit beanspruchen, wie die Serienversuche von K. Hess.

In Wasser löst sich von 5 g Methylcellulose nach vierwöchentlichem Stehen im Eisschrank kaum 1 Proc. Danach ist das Präparat völlig unlöslich. Bei der Methylierung geht nach unserer Schätzung gleichfalls nicht mehr als 1—2 Proc. in Lösung; 93 Proc. der Theorie werden erhalten, das Fehlende wird fortgeschwemmt, weil das Methylierungsprodukt ohne Filtereinlage auf einer Porzellannutsche abgesaugt wird.

2,3,6-Trimethyl-1-chlor-glucose.

5 g trockene Trimethylcellulose werden im Rohr mit 50 ccm trockenem Äther übergossen, der darauf bei 0° mit

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Chlorwasserstoff gesättigt wird. Die Mischung bleibt im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden bei 35° stehen. Die Trimethylcellulose quillt auf, löst sich erst hochviscos und bildet schließlich eine dünnflüssige, schwach braun gefärbte Lösung. Chlorwasserstoff und Äther werden bei Unterdruck entfernt; der Sirup wird mehrmals abwechselnd mit Äther aufgenommen und eingeengt, damit aller Chlorwasserstoff entfernt wird. Zuletzt wird von einem Rückstand (2—5 Proc. mit 17 Proc. OCH_3) abfiltriert. Das Chlorid ist in Petroläther leicht löslich, von Wasser wird es zersetzt.

Pyridiniumsalz, $C_5H_5N.Cl.C_9H_{16}O_5$.

Das Chlorid wird in 30 ccm einer hälftigen Mischung von Äther und Pyridin 2 Tage bei 20° aufbewahrt. Nach der Entfernung von auskrystallisiertem Pyridin-hydrochlorid wird im Vakuum abgedampft und mit Chloroform aufgenommen. Die Krystalle (2 g) werden aus Alkohol mit etwas Äther umkrystallisiert. Sie zersetzen sich bei 180°.

4,50 mg Subst.: 8,73 mg CO_2, 2,73 mg H_2O. — 3,075 mg Subst.: 1,347 mg AgCl. — 6,788 mg Subst.: 0,259 ccm N_2 (17°, 740 mm). — 5,575 mg Subst.: 12,35 mg AgJ.

$C_{14}H_{21}O_5NCl$ (318,6).

Ber.	C 52,73	H 6,64	Cl 11,09	N 4,38	OCH_3 29,21
Gef.	„ 52,89	„ 6,78	„ 10,82	„ 4,57	„ 29,27.

$[\alpha]_D^{15}$ in Wasser = + 0,28° × 10/0,50 × 0,21 = + 26,6°.

2,3,6-Trimethylglucose-anhydrid.

Das Chlorid aus 5 g Trimethylcellulose wird in 30 ccm trockenem Äther gelöst und mit 5 g Natriumstaub versetzt. Ein Teil des Natriums löst sich unter Wasserstoffentwicklung. Nach 24 Stunden wird vom ausgeschiedenen Chlornatrium und dem restlichen Metall abfiltriert und die farblose Ätherlösung destilliert. Bei 0,1 mm und 83—85° gehen 3 g über. Das Trimethylglucoseanhydrid ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in allen Lösungsmitteln, auch Wasser und Petroläther, leicht löslich ist. Kaliumpermanganatlösung, Bromwasser und heiße Fehlingsche Lösung werden nicht verändert.

Digitized by Google

4,504 mg Subst.: 8,73 mg CO_2, 3,03 mg H_2O. — 3,842 mg Subst.: 13,21 mg AgJ.

$C_9H_{16}O_5$ (204) Ber. C 52,96 H 7,88 OCH_3 45,6
Gef. „ 52,86 „ 7,53 „ 45,4.

$[\alpha]_D^{16}$ ohne Lösungsmittel $= -5{,}85^0/0{,}50 \times 1{,}159 = -10{,}1^0$.

$[\alpha]_D^{16}$ in Chloroform $= +0{,}78^0 \times 10/1{,}0 \times 0{,}536 = -14{,}6^0$.

$[\alpha]_D^{16}$ in Wasser $= +0{,}64^0 \times 10/1{,}0 \times 0{,}386 = +16{,}5^0$.

$n_D^{14} = 1{,}4656$; $d_{15} = 1{,}1593$.

18,1 g Benzol, 0,2162 g Subst.: $\Delta = 0{,}299^0$
18,1 g „ 0,3920 g „ $\Delta = 0{,}531^0$.

Mol.-Gew. Ber. 204 Gef. 199, 201.

Hydroxylbestimmung nach A. Verley und F. Bölsing[1]): 0,312 g Subst., 5 ccm einer Mischung von 2 Vol. Pyridin und 1 Vol. Essigsäureanhydrid. Verbrauch

mit Substanz: 68,6 ccm 0,503 n-Lauge,
ohne „ 68,4 „ 0,503 „

Bei Gegenwart von einem Hydroxyl könnten statt 68,4 ccm nur 65,4 ccm verbraucht werden. Diacetonglucose gab genau auf 1 Hydroxyl stimmende Werte.

2,3,6-Trimethylglucose.

1 g Anhydrid wurde 30 Minuten lang in 20 ccm reiner 8-proc. wäßriger Salzsäure gekocht. Nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Äther ausgekocht und der Auszug bei 1 mm destilliert. Das krystallinisch erstarrende Destillat wurde ohne Verlust aus Äther umkrystallisiert. Schmelzpunkt 114—115° (Mischprobe).

4,403 mg Subst.: 13,875 mg AgJ.
Ber. OCH_3 41,89 Gef. OCH_3 41,65.

Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{15} = +1{,}55^0 \times 10/1{,}0 \times 0{,}171 = +90{,}7^0$.
Enddrehung $[\alpha]_D^{15}$ + 70,2°.
J. C. Irvine u. E. L. Hirst[2]) geben + 91,5° und 70,5° an.

Das Trimethylglucose-anhydrid wurde wie die Trimethylcellulose mit Äther–Chlorwasserstoff behandelt. Die Lösung färbte sich tiefviolett. Nach Entfernung des Chlor-

[1]) B. 34, 3354 (1901); W. L. Peterson u. E. S. West, Jl. Biol. Chem. 74, 379 (1927).
[2]) Jl. Soc. 121, 1216 (1922).

Digitized by Google

wasserstoffs und Behandlung mit Pyridin wurde vergeblich versucht, ein krystallines Salz abzuscheiden.

2,3,6-Trimethylglucose-anhydrid
nach Fr. Micheel und K. Hess.

Die verwendete Trimethylglucose stammte aus Trimethylcellulose und war krystallisiert. Wir erhielten das Anhydrid in sehr viel geringerer Ausbeute als die genannten Autoren.

5,832 mg Subst.: 20,080 mg AgJ.

Ber. OCH_3 45,6 Gef. OCH_3 45,5.

Der Siedepunkt schwankte. Eine Fraktion (1 mm, 80—86°) hatte in Wasser (3 Proc.) eine spez. Drehung von + 23°, eine andere (2 Proc.) + 50°. Fr. Micheel und K. Hess geben + 70° an. Ein Präparat enthielt 1 Hydroxylgruppe (± 0,2), ein anderes 0,3 Hydroxylgruppe (± 0,1).

Das Präparat mit $[\alpha]_D = + 23°$ gab nach der Verseifung Trimethylglucose mit $[\alpha]_D = + 63{,}5°$ (statt 70,5°).

1-Dimethylamino-2,3,6-trimethyl-glucose.

8 g Trimethylglucose werden in 40 g einer 33-proc. methylalkoholischen Dimethylaminlösung 2 Tage auf 100° erhitzt. Siedep. 0,1 mm 109°. Ausbeute 6 g.

$[\alpha]_D^{15}$ in Wasser = + 0,40 × 5,0/1,0 × 0,108 = + 18,6°, in Methylalkohol = + 7,2°.

5,281 mg Subst.: 0,243 ccm N_2 (17°, 748 mm).

$C_{11}H_{23}O_5N$ (249) Ber. N 5,62 Gef. N 5,34.

Quartäres Ammoniumjodid.

5 g Dimethylaminoverbindung wird in 30 ccm Äther mit 5 g Jodmethyl versetzt. Nach 2 Tagen ist das Salz in fast der berechneten Menge ausgeschieden. Es wird aus Alkohol–Äther umkrystallisiert und in schönen Nadeln gewonnen.

4,649 mg Subst.: 6,31 mg CO_2, 2,63 mg H_2O. — 3,544 mg Subst.: 0,113 ccm N_2 (17°, 754 mm). — 8,723 mg Subst.: 5,12 mg AgJ.

$C_{12}H_{26}O_5NJ$ (391). Ber. C 36,85 H 6,70 N 3,58 J 32,45
Gef. „ 37,02 „ 6,35 „ 3,72 „ 31,73.

$[\alpha]_D^{15}$ in Wasser = − 1,03° × 10/1,0 × 0,25 = − 41,2°.

Digitized by Google

Quartäres Ammoniumchlorid.

Das Jodid wurde in Wasser mit Chlorsilber umgesetzt. Nadeln aus Alkohol–Äther.

$[\alpha]_D^{16}$ in Wasser $= -0{,}16 \times 10/1{,}0 \times 0{,}17 = -9{,}4°$.

Bei der Synthese ihres Trimethylglucose-anhydrids haben Fr. Micheel und K. Hess ein Salz dieser Zusammensetzung gewonnen, das wir nach ihrer Vorschrift gleichfalls erhielten. Die Salze sind identisch.

$[\alpha]_D^{16}$ in Wasser $= -0{,}10 \times 10/1{,}0 \times 0{,}114 = -8{,}7°$.

Mit Bariumhydroxyd liefert es kein Trimethylglucoseanhydrid. Dieses stammt offenbar aus einer isomeren Verbindung.

II.

2,3,6-Trimethylglucose und Phosphorpentachlorid.

2 g werden in 15 ccm trockenem Benzol mit 2 g Pentachlorid versetzt. Alsbald scheiden sich Krystalle aus, die aus Äther umkrystallisiert werden. Zersetzungsp. 160°.

4,043 mg Subst.: 5,49 mg CO_2, 1,870 mg H_2O. — 8,925 mg Subst.: 6,675 mg AgCl. — 4,835 mg Subst.: 18,4 mg Phosphormolybdat. — 3,394 mg Subst.: 10,020 mg AgJ.

$(C_9H_{16}O_6)_2PCl_3$ (577,7).

Ber.	C 37,37	H 5,58	Cl 18,39	P 5,36	OCH_3 32,2
Gef.	„ 37,03	„ 5,17	„ 18,50	„ 5,52	„ 33,1.

Trimethyl-methylglucosid und Phosphorpentachlorid.

11 g Glucosid werden in 50 ccm trocknem Chloroform mit 10 g Phosphorpentachlorid versetzt. Das Gemisch wird 2 Stunden lang gerührt, unter Ausschluß der Feuchtigkeit. Die vom Phosphorchlorid getrennte Lösung wird mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Unter 0,1 mm gehen bei 88—95° 5 g eines farblosen Sirups über, der in Wasser begrenzt löslich ist und die Zusammensetzung eines Chlorhydrins (Chlor in 4?) des Trimethyl-methylglucosids besitzt.

7,351 mg Subst.: 4,020 mg AgCl. — 5,508 mg Subst.: 19,870 mg AgJ.

$C_{10}H_{19}O_5Cl$ (254,5)	Ber.	Cl 13,9	OCH_3 48,7
	Gef.	„ 13,6	„ 47,7.

$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform $= +0{,}32° \times 10/1{,}0 \times 0{,}195 = +16{,}4°$.

Digitized by Google

2,3,6-Trimethylglucose-4(?)-chlorhydrin.

5 g chloriertes Glucosid werden mit 80 ccm einer 20-proc. Salzsäure 2 Stunden erhitzt. Dann wird im Vakuum eingeengt, mit Bariumcarbonat neutralisiert, eingedunstet und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird destilliert. Der unter 0,1 mm bei 140—150° destillierende farblose Sirup reduziert Fehlings Lösung stark und ist in Wasser begrenzt löslich.

5,564 mg Subst.: 15,720 mg AgJ.

$C_9H_{18}O_5Cl$ (240,5) Ber. OCH_3 37,85 Gef. OCH_3 37,45.

$[\alpha]_D^{20} = +0{,}68 \times 10/0{,}50 \times 0{,}494 = +27{,}5^0$ in Chloroform.

2,3,6-Trimethylhexose-anhydrid.

3 g des Chlorhydrins werden genau wie das Chlorid aus Trimethylcellulose mit Natrium umgesetzt. Wieder tritt Wasserstoff auf. Das Anhydrid siedet bei 84° unter 0,1 mm als farbloses, leicht bewegliches, in Wasser wie Petroläther lösliches Öl. Ausbeute 1,2 g. Es reduziert Fehlingsche Lösung nicht und entfärbt kein Brom und Permanganat.

4,414 mg Subst.: 15,147 mg AgJ.

Ber. OCH_3 45,6 Gef. OCH_3 45,3.

Nach Verley und Bölsing kann kein Hydroxyl nachgewiesen werden.

$[\alpha]_D^{20} = +106{,}8^0$.

$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser $= +2{,}37^0 \times 1{,}042/0{,}50 \times 0{,}0425 \times 1{,}03 = +112{,}8^0$.

Nach der Verseifung mit Salzsäure entstand eine Trimethylhexose mit der spez. Drehung $+95{,}2^0$ in Wasser. Trimethylglucose dreht $+70{,}5^0$. Durch Methylierung der Trimethylhexose entstand ein Methylhexosid, $[\alpha]_D = +33^0$, das bei der Verseifung eine Tetramethylhexose von der spez. Drehung $+55^0$ ergab, die auch keine Tetramethylgalaktose war, denn diese dreht $+109^0$. Die Versuche wurden abgebrochen. Es besteht kein Zweifel, daß bei der Einführung des Chlors und seiner Abspaltung sterische Umlagerungen eingetreten sind und das Anhydrid kein Derivat der Glucose ist.

Der Zellstofffabrik Waldhof sind wir für die Unterstützung unserer Arbeit zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Digitized by Google

Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. Nachtrag zu III[1]);

von *Heinrich Rheinboldt* und *Martin Dewald.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 17. Januar 1928.)

In der vorhergehenden Mitteilung wurde über die Darstellung aliphatischer Chlornitrosokohlenwasserstoffe aus den Aldoximen mittels Nitrosylchlorid berichtet. Diese konnten jedoch nur bis zum Chlornitroso-n-heptan in krystallisierter Form erhalten werden, während höhere Aldoxime, sowie Isovaler- und Phenylacet-aldoxim, ölige Reaktionsprodukte lieferten, welche die Eigenschaften der Chlornitrosokohlenwasserstoffe besaßen. Es ist uns inzwischen gelungen, auch die höheren Verbindungen bis zum Chlornitroso-octadecan krystallisiert zu gewinnen, so daß alle Vertreter der Reihe mit unverzweigter Kette darstellbar sein dürften. Bei Isovaler-aldoxim und Phenylacet-aldoxim führten jedoch auch erneute Versuche nicht zum Ziel.

Überblickt man die gesamte Reihe der Verbindungen, so zeigt sich eine Zunahme der Beständigkeit der bimolekularen Formen mit steigendem Molekulargewicht. Während die Anfangsglieder sich bereits in schmelzendem Benzol mit der blauen Farbe der monomeren Form lösen[2]), sind die höchsten Glieder darin nur zum geringeren Teil gespalten. Entsprechend nimmt auch die Beständigkeit der Chlornitrosoverbindungen steigend zu; während sich die Anfangsglieder ziemlich rasch in die Hydroxamsäurechloride umlagern, sind die höchsten Glieder selbst in siedendem Benzol kurze Zeit beständig. Die Löslichkeit der Verbindungen in Alkohol nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.

[1]) A. **451**, 273 (1927).

[2]) In flüssiger Blausäure lösen sie sich bimolekular, Piloty und Steinbock, B. **35**, 3116 (1902) [Chlornitrosoäthan], Rheinboldt und Dewald, A. **451**, 278 (1927) [Chlornitrosopropan].

Digitized by Google

1,1-Chlornitroso-n-octan, $C_7H_{15}.CH.Cl.NO$.

Eine Lösung des reinen Octyl-aldoxims[1]) in Äther wird unter Kühlung mit einer ätherischen Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird der Äther auf einem großen Uhrglase durch Aufblasen von Luft rasch abgedunstet. Es hinterbleibt ein grünliches Öl, aus dem sich bei starker Kühlung nach einiger Zeit Krystalle abscheiden. Durch scharfes Abpressen auf Ton erhält man farblose, glänzende Blättchen, die bei 42° zu einer tiefblauen Flüssigkeit klar durchschmelzen.

0,1749 g Subst.: 12,2 ccm N (21°, 749 mm). — 0,0768 g Subst.: 0,0620 g AgCl.

$C_8H_{16}ONCl$ (177,60)	Ber.	N 7,89	Cl 19,97
	Gef.	„ 7,98	„ 19,97.

1,1-Chlornitroso-n-nonan.

Der Umsatz des Nonyl-aldoxims[2]) erfolgt in entsprechender Weise. Sowie die Reaktion beendet ist (nach etwa 2 Minuten), wird der Äther möglichst rasch abgedunstet. Das zurückbleibende hellgrüne Öl erstarrt bei starker Kühlung nach einiger Zeit zu farblosen Krystallen, die nach scharfem Abpressen auf Ton bei 50—51° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen.

0,0896 g Subst.: 5,6 ccm N (20°, 770 mm). — 0,1314 g Subst.: 0,0984 g AgCl.

$C_9H_{18}ONCl$ (191,61)	Ber.	N 7,31	Cl 18,51
	Gef.	„ 7,38	„ 18,53.

1,1-Chlornitroso-n-decan.

Das feste Decyl-aldoxim[3]) wird mit einer ätherischen Lösung von Nitrosylchlorid übergossen, wobei augenblicklich Umsatz erfolgt. Nach etwa 1 Minute dunstet man den Äther möglichst rasch ab. Aus dem zurückbleibenden Öl scheiden sich meist sofort reichlich Krystalle ab, die nach gründlichem Abpressen auf Ton vollkommen farblos werden. Schmelzp. 62° mit blauer Farbe nach vorangehender schwacher Grünfärbung.

0,1516 g Subst.: 8,8 ccm N (20°, 772 mm). — 0,1461 g Subst.: 0,1010 g AgCl.

$C_{10}H_{20}ONCl$ (205,63)	Ber.	N 6,81	Cl 17,24
	Gef.	„ 6,87	„ 17,10.

In Äther, Ligroin, Benzol und Äthylenbromid ist die Verbindung leicht, in Alkohol dagegen kaum löslich; beim Erwärmen mit Alkohol tritt im Gegensatz zu den anderen Lösungsmitteln keine Blaufärbung auf, es erfolgt, wie die Hydroxamsäurereaktion anzeigt, unmittelbar

[1]) F. W. Semmler, B. 42, 1163 (1909).
[2]) P. Bagard, Bull. [4] 1, 352 (1907).
[3]) P. Bagard, Bull. [4] 1, 358 (1907).

Digitized by Google

Umlagerung in das Hydroxamsäurechlorid. Die Substanz löst sich in schmelzendem Benzol und Äthylenbromid mit schwach hellblauer Farbe; beim Erwärmen nimmt die Intensität der blauen Farbe stark zu, um sich beim Abkühlen wieder merklich aufzuhellen. Selbst in siedendem Benzol oder Äthylenbromid ist die blaue Farbe einige Zeit beständig.

1,1-Chlornitroso-n-dodecan.

Duodecyl-aldoxim, in entsprechender Weise dargestellt wie Decylaldoxim, bildet, aus Petroläther umkrystallisiert, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 73°.

0,1184 g Subst.: 7,2 ccm N (22°, 773 mm).

$C_{13}H_{25}ON$ (199,21) Ber. N 7,03 Gef. 7,16.

Der Umsatz mit Nitrosylchlorid erfolgt wie beim 1,1-Chlornitroso-n-decan; der bimolekulare Chlornitrosokörper krystallisiert aus dem öligen Ätherrückstand meist sofort aus. Nach scharfem Abpressen auf Ton und kurzem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd lag der Schmelzp. bei 63° (blaue Schmelze).

0,1481 g Subst.: 7,8 ccm N (23°, 761 mm). — 0,1214 g Subst.: 0,0748 g AgCl.

$C_{13}H_{24}ONCl$ (233,66) Ber. N 6,00 Cl 15,18
Gef. „ 6,08 „ 15,24.

Die Lösungserscheinungen sind ähnlich wie bei Chlornitroso-n-decan.

0,2528 g Subst. in 15,982 g eben geschmolzenen Benzols gelöst (schwach hellblau) gaben eine Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{,}188°$; nach Erwärmen der Lösung bis zur intensiv blauen Färbung ergab $\Delta = 0{,}308°$.

$(C_{13}H_{24}ONCl)_2$ Ber. M 467 Gef. 429
$C_{13}H_{24}ONCl$ „ „ 234 „ 262.

Phenylacetaldoxim und Nitrosylchlorid.

Wird reines Phenylacetaldoxim[1]) in üblicher Weise mit Nitrosylchlorid umgesetzt, so hinterbleibt nach Abdunsten des Äthers ein schwach hellgrünes zähes Öl, aus dem auch durch tiefes Abkühlen kein krystallines Produkt zu erhalten ist. In Lösungsmitteln ist dieses mit blauer Farbe löslich. Beim Erwärmen färbt sich das Öl tief blaugrün, hellt sich bei raschem Abkühlen wieder auf und verwandelt sich bei längerem Erwärmen oder höherer Temperatur in ein gelbes Öl das Hydroxamsäurereaktion zeigt.

[1]) W. Dollfus, B. 25, 1917 (1892).

Berichtigung.

Bd. 458, S. 55, Zeile 2 von unten lies Dehydro-anhydrid D statt Dehydro-anhydrid C.

(Geschlossen den 14. Februar 1928.)

Digitized by Google

Register

über

Band 457, 458, 459 und 460.

Sachregister.

Acylwanderung an Methyl-glucosiden, Helferich, Bredereck u. Schneidmüller **458**, 111.

Acylwanderungen an Phenolen, Rosenmund u. Schnurr **460**, 56.

Ätioxantho-porphinogen, Fischer u. Treibs **457**, 209.

Aluminiumbromid, Einwirkung auf methoxylhaltige Verb., Pfeiffer u. Haack **460**, 156.

α-Amino-β-oxysäuren, Umwandl. in α-Ketosäuren, Bergmann u. Delis **458**, 76.

Aminosäuren, Abbau, Bergmann u. Miekeley **458**, 40.

Aminosäureanhydride, desmotrope, Bergmann u. Miekeley **458**, 40.

5-Amino-1,2,3-triazole, intramolek. Umlagerung, Dimroth u. Michaelis **459**, 39.

Anthrachinone, Hydrierung, alkylierter, v. Braun, Bayer u. Fieser **459**, 287.

Antiauxochrome Gruppen, Pfeiffer u. Segall **460**, 123.

Basizität von Carbinolen, Ziegler u. Boye **458**, 229.

Celluloseacetate, kryoskop. Verhalten, Berichtigung, Hess **457**, 307.

Cellulosepräparate, Charakt. mittels Drehwertsmethode, Hägglund u. Klingstedt **459**, 26.

Cholesterin, Dehydrierung, Diels, Gädke u. Körding **459**, 1.

Dextro-pimarsäure, Additionsreakt. u. Permanganatoxydation, Ruzicka u. Balas **460**, 202.

Diazomethan, Einwirk. auf Phloroglucin-dicarbonsäureester u. Derivate, Umsetz. mit Salpetersäure, Leuchs **460**, 1.

Dibenzal-aceton u. Triphenylmethan, Straus, **458**, 256.

„Di-en"-Kohlenwasserstoffe, Anlagerungen, Diels u. Alder **460**, 98.

7,9-Dimethyl-isoharnsäure, Biltz u. Bülow **457**, 103.

3,9-Dimethyl-Δ-5,7-isoharnsäure, Chlorierung u. Abbau, Biltz u. Krzikalla **457**, 131.

Dinitro-bindon u. seine Spaltprodukte, Wislicenus† u. Schlichenmaier **460**, 278.

Diphensäuren, Racemis. optisch aktiver, Kuhn u. Albrecht **458**, 221.

Digitized by Google

Diphenyl-thiophene, Fromm, Fantl u. Leibsohn **457**, 267.
Drehungsvermögen u. Konstitution, Rupe **459**, 171, 195.
Dreifache Bindung, Einfluß auf d. Drehungsvermögen, Rupe, Kambli **459**, 195.
Eisen, Aktivierung von Hydroperoxyd, Wieland u. Franke **457**, 1.
——, einwertiges, Manchot **459**, 47.
——, sogen. einwertiges, Reihlen u. v. Friedolsheim **457**, 71.
Ergosterin d. Hefe, Reindel u. Walter **460**, 212.
——, photochem. Oxydation, Windaus u. Brunken **460**, 225.
——, photochem. Dehydrierung, Windaus u. Borgeaud **460**, 235.
Essigesterkondensation, zur Kenntnis d., Scheibler u. Marhenkel **458**, 1.
Friessche Verschiebung, Wanderung v. Alkylen, v. Auwers u. Mauss **460**, 240.
Hämatinsäure, Synthese d. carboxylierten, Fischer u. Heisel **457**, 83.
Hämin, Konstitution, Fischer u. Stangler **459**, 53.
Haftfestigkeit org. Reste, v. Braun u. Tauber **458**, 102.
Halochrome Verb. v. Polyketonen, Pfeiffer, Kollbach u. Haack **460**, 138.
Halochromieerscheinungen der Ketone, Pfeiffer u. Segall **460**, 128.
Hydantoine, Carbaminylderivate, Biltz u. Heidrich **457**, 190.
Hydrierung in Gegenwart v. Nickelsalzen, v. Braun, Bayer u. Fieser **459**, 287.
Hydroaromatische Reihe, Synthesen, Diels u. Alder **460**, 98.
Hydroperoxyd, Aktivierung durch Eisen, Wieland u. Franke **457**, 1.
——, Einwirkung auf Ferrosalz, Manchot u. Lehmann **460**, 179.
Hydroxylamin, Reaktion mit Enoläthern u. Acetylenketonen, Weygand u. Bauer **459**, 123.
β-Iso-koproporphyrin, Synthese, Fischer u. Andersag, **458**, 117.
Iso-uroporphyrin, Synthese, Fischer u. Heisel **457**, 83.
Isoxazolsynthese, Weygand u. Bauer **459**, 123.
Ketenacetale, Darst. u. Verhalten, Scheibler u. Marhenkel **458**, 21.
Keto-enole aus 1,3-Diketonen, Konstit, Weygand **459**, 99.
Ketone, farbige Säureverb. unges., Straus **458**, 256.
Kryoskop. Unters. acetylierter Kohlenhydrate, Bergmann, Knehe u. v. Lippmann **458**, 93.
Lichosan, Beziehung zum Lichenin, Pringsheim u. Braun **460**, 42.
Mesohämin, Synthese, Fischer u. Stangler **459**, 53.
Mesoporphyrin, Synthese, Fischer u. Stangler **459**, 53.
Mesoxantho-porphinogen, Fischer u. Treibs **457**, 209.
β-Methyl-camphenilon, Struktur, Nametkin u. Brüssoff **459**, 144.
Methyl-cellulose, Freudenberg u. Braun **460**, 288.
9-Methyl-fluorenol, vermeintliche Isomerie, Wieland u. Cerezo **457**, 249.
Methyl-isoborneol, Struktur, Nametkin u. Brüssoff **459**, 144.
Monocarbonylverbindungen, Metallverb. d. Enolformen, Scheibler u. Marhenkel **458**, 1, 21.

Digitized by Google

Morphiumalkaloide, Säureumlagerung, Schöpf u. Borkowsky **458**, 148.
Myrtenylderivate, optisch aktive, Rupe, Héritier **459**, 171.
Nitrosylchlorid, Reaktionsweisen, Rheinboldt u. Dewald **460**, 305.
Opsopyrrol-carbonsäure, Synthese, Fischer u. Andersag, **458**, 117.
Oxydationsvorgänge, Mechanismus, Wieland u. Franke **457**, 1.
4-Oxy-pyrazole, Bertho u. Nüssel **457**, 278.
Phenol-o-sulfosäuren, Einwirkung v. PCl_5 auf substituierte, Anschütz u. Cürten **457**, 256.
Pinakolinumlagerung bei N-Ringpinakonen, Orthner **459**, 217.
Polyketone, halochrome Verb., Pfeiffer, Kollbach u. Haack **460**, 138.
Pyrazoline, v. Auwers u. Heimke **458**, 186.
——, Spektrochemie, v. Auwers u. Heimke **458**, 175.
Säureverbindungen unges. Ketone, farbige, Straus **458**, 256.
Salep-Mannan, Pringsheim u. Liß **460**, 32.
Serin als Dehydrierungsmittel, Bergmann u. Miekeley **458**, 40.
Stickoxydverbindungen, komplexe, Reihlen u. v. Friedolsheim **457**, 71.
Terpenverb., höhere, Ruzicka u. Balas **460**, 202.
Thebainon, Konstitution, Schöpf u. Borkowsky, **458**, 148.
p-Trinitro-triphenyl-methyl, Ziegler u. Boye **458**, 248.
Usninsäure, Konstitution, Schöpf u. Heuck **459**, 233.
Wanderung v. Alkylen bei der Friesschen Verschiebung, v. Auwers u. Mauss **460**, 240.

Autorenregister.

Albrecht, O., siehe R. Kuhn.
Alder, K., siehe O. Diels.
Andersag, H., siehe H. Fischer.
Anschütz, R., und T. Cürten **457**, 256.
Auwers, K. v., und P. Heimke **458**, 175. 186.
Auwers, K. v., und W. Mauss **460**, 240.
Balas, F., siehe L. Ruzicka.
Bauer, E., siehe C. Weygand.
Bayer, O., siehe J. v. Braun.
Bergmann, M., und D. Delis **458**, 76.
Bergmann, M., E. Knehe und E. von Lippmann **458**, 93.
Bergmann, M., und A. Miekeley **458**, 40.
Bertho, A., und H. Nüssel **457**, 278.
Biltz, H., und H. Bülow **457**, 103.
Biltz, H., und D. Heidrich **457**, 190.
Biltz, H., und H. Krzikalla **457**, 131.
Borgeaud, P., siehe A. Windaus.
Borkowsky, F., siehe C. Schöpf.
Boye, E. siehe K. Ziegler.
Braun, E., siehe K. Freudenberg.

Digitized by Google

Braun, H., siehe H. Pringsheim.
v. Braun, J., O. Bayer und L. F. Fieser 459, 287.
Braun, J. v., und L. Tauber 458, 102.
Bredereck, H., siehe B. Helferich.
Brunken, J., siehe A. Windaus.
Brüssoff, L., siehe S. Nametkin.
Bülow, H., siehe H. Biltz.
Cerezo, J., siehe H. Wieland.
Cürten, T., siehe R. Anschütz.
Delis, D., siehe M. Bergmann.
Dewald, M., siehe H. Rheinboldt.
Diels, O., und K. Alder 460, 98.
Diels, O., W. Gädke und P. Körding 459, 1.
Dimroth, O., und W. Michaelis 459, 39.
Fantl, P., siehe E. Fromm.
Fieser, L. F., siehe J. v. Braun.
Fischer, H., und H. Andersag 458, 117.
Fischer, H., und P. Heisel 457, 83.
Fischer, H., und G. Stangler 459, 53.
Fischer, H., und A. Treibs 457, 209.
Franke, W., siehe H. Wieland.
Freudenberg, K., und E. Braun 460, 288.
Friedolsheim, A. v., siehe H. Reihlen.
Fromm, E., P. Fantl und E. Leibsohn 457, 267.
Gädke, W., siehe O. Diels.
Haack, E., siehe P. Pfeiffer.
Hägglund, E., und F. W. Klingstedt 459, 26.
Heidrich, D., siehe H. Biltz.
Heimke, P., siehe K. v. Auwers.
Heisel, P., siehe H. Fischer.
Helferich, B., H. Bredereck und A. Schneidmüller 458, 111.
Hess, K. 457, 307.
Heuck, K., siehe C. Schöpf.
Klingstedt, F. W., siehe E. Hägglund.
Knehe, E., siehe M. Bergmann.
Kollbach, K., siehe P. Pfeiffer.
Körding, P., siehe O. Diels.
Krzikalla, H., siehe H. Biltz.
Kuhn, R., und O. Albrecht 458, 221.
Lehmann, G., siehe W. Manchot.
Leibsohn, E., siehe E. Fromm.
Leuchs, H. 460, 1.
Lippmann, E. von, siehe M. Bergmann.
Liß, G., siehe H. Pringsheim.
Manchot, W. 459, 47.
Manchot, W., und G. Lehmann 460, 179.
Marhenkel, E., s. H. Scheibler.
Mauss, W., siehe K. v. Auwers.
Michaelis, W., siehe O. Dimroth.
Miekeley, A., siehe M. Bergmann.
Nametkin, S., und L. Brüssoff 459, 144.
Nikolić, R., siehe H. Scheibler.
Nüssel, H., siehe A. Bertho.
Orthner, L. 459, 217.
Pfeiffer, P., und E. Haack 460, 156.
Pfeiffer, P., K. Kollbach und E. Haack 460, 138.
Pfeiffer, P., und B. Segall 460, 123.
Pringsheim, H., und H. Braun 460, 42.
Pringsheim, H., und G. Liß 460, 32.
Reihlen, H., und A. v. Friedolsheim 457, 71.
Reindel, F., und E. Walter 460, 212.

Digitized by Google

Rheinboldt, H., und M. Dewald 460, 305.
Rosenmund, K. W., und W. Schnurr 460, 56.
Rupe, H. 459, 171, 195.
Ruzicka, L., und F. Balas 460, 202.
Scheibler, H., und E. Marhenkel 458, 1.
Scheibler, H., E. Marhenkel und R. Nikolić 458, 21.
Schlichenmaier, H., siehe W. Wislicenus †.
Schneidmüller, A., siehe B. Helferich.
Schnurr, W., siehe K. W. Rosenmund.
Schöpf, C., und F. Borkowsky 458, 148.
Schöpf, C., und K. Heuck 459, 233.
Segall, B., siehe P. Pfeiffer.
Stangler, G., siehe H. Fischer.
Straus, F. 458, 256.
Tauber, L., siehe J. v. Braun.
Treibs, A., siehe H. Fischer.
Walter, E., siehe F. Reindel.
Weygand, C. 459, 99.
Weygand, C., und E. Bauer 459, 123.
Wieland, H., und J. Cerezo 457, 249.
Wieland, H., und W. Franke 457, 1.
Windaus, A., und P. Borgeaud 460, 235.
Windaus, A., und J. Brunken 460, 225.
Wislicenus †, W. und H. Schlichenmaier 460, 278.
Ziegler, K. und E. Boye 458, 229. 248.

Digitized by Google